Über die Bildung

des

Bromwasserstoffgases

aus den Elementen.

Inaugural-Dissertation

der Hohen Philosophischen Fakultät

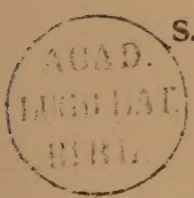
der Universität Leipzig

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

eingereicht von

S. C. Lind aus Mc. Minnville

(Tennessee).



Leipzig 1906.

Druck von Emil Glausch.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren Prof. Ostwald und Beckmann.

Leipzig, den 31. Oktober 1905.

Der Procancellar.
Seeliger.

Meinen Eltern.

Inhalt.

Seite

Einleitung 7

Methode der Untersuchung.

Herstellung von reinem Brom 10

„ von reinem Wasserstoff 11

Reaktionsgefässe und ihre Füllung.

Erste Methode (Anordnung und Figur) 12

Zweite Methode 14

Vorteile und Nachteile der zwei Methoden 15

Herstellung der Versuchstemperaturen 16

Ermittelung der Daten.

Chemische Messungen 19

Verfolgung des Reaktionsverlaufs 20

Genauigkeit der Resultate 22

Ausdruck der Resultate (Einheiten) 25

Experimentelle Resultate.

Rechnung nach der zweiten Ordnung (Bruttoformel) 26

„ nach der $1^1/_2$ Ordnung 28

Einfluss von Wasserdampf und Glasoberfläche (Abwesenheit) . 30

„ von Bromwasserstoff 31

Ableitung der kinetischen Gleichung (3) 38

Integration 40

Rechnung der Resultate nach Gleichung (3) 42

Diskussion.

1. Bedeutung der halben Potenz 46

2. Verzögerung durch Bromwasserstoff 48

Einfluss von anderen fremden Gasen.

1. Jod 52

2. Tetrachlorkohlenstoff 53

3. Wasserdampf (und Luft) 54

Allgemeines 54

Versuche über das Gleichgewicht bei 444° 58

Einfluss der Temperatur auf die Reaktion 59

Schluss 61

Zusammenfassung 64

Einleitung.

In einer vor kurzer Zeit erschienenen „Abhandlung über Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie“ hat Bodenstein[1]) die Schwierigkeiten erörtert, welchen man begegnet, wenn man eine Beziehung zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten einerseits und der freien Energie oder treibenden Kraft der respektiven Reaktionen andrerseits ermitteln will. Er äusserte die Meinung, dass die Lösung des Problems, die aus verschiedenen Gründen fast aussichtslos erscheint, doch gelingen könnte, wenn man eine Reihe von Reaktionen hätte, welche folgende Bedingungen erfüllen. Erstens müsste der Verlauf der in Betracht zu ziehenden Reaktionen den Guldberg-Waageschen und van t'Hoffschen Annahmen folgen, dass die kinetische Formel in Einklang mit der Bruttoformel steht. Zweitens müssten die gewählten Reaktionen von katalytischen Einflüssen frei sein, oder diese müssten sich bei allen Reaktionen in gleichem Grade zeigen. Es ist dann ohne weiteres klar, dass die letztere Bedingung von Reaktionen, die in Lösung stattfinden, schwer zu erfüllen ist, und deswegen wird die Wahrscheinlichkeit viel grösser, eine solche Reihe unter den Gasreaktionen zu finden, wo ein Einfluss des Mediums im allgemeinen nicht anzunehmen ist. In diesem Gebiet aber ist die Wahl auch eine recht beschränkte, weil viele Gasreaktionen von gewissen Störungen beeinflusst werden, welche dieselben für die gewünschte Betrachtung unbrauchbar machen. Unter

[1]) Bodenstein, Z. f. phys. Chem. **49**, 61.

solchen Störungen sind diejenigen zu verstehen, welche durch kleine Wasserdampfmengen oder andere fremde Gase oder auch durch die Gefässwände verursacht werden.

In der folgenden Reihe aber glaubte Bodenstein drei Reaktionen zu haben, die den sämtlichen Bedingungen folgen. Die von ihm vorgeschlagene Serie besteht aus den Reaktionen zwischen Wasserstoff und den drei Halogenelementen Chlor, Brom und Jod. Die Reaktion zwischen Jod und Wasserstoff ist von Bodenstein [1]) schon gemessen worden, mit dem Ergebnis, dass die Reaktion bei Temperaturen zwischen 300° bis 500° einen glatten Verlauf nach der Bruttoformel hat. Vor einiger Zeit hat Reichenbach [2]) analoge Messungen für die Bildung von Bromwasserstoff ausgeführt, und es stellte sich heraus, dass die Reaktion zwischen 225° bis 320° mit einer für ihre Messung passenden Geschwindigkeit vor sich geht. Wenn Reichenbach nun seine Resultate nach der kinetischen Formel der zweiten Ordnung ausrechnete, bekam er innerhalb einer Versuchsreihe, wo die Anfangskonzentrationen gleich blieben, eine befriedigende Übereinstimmung. Wenn er aber die Anfangskonzentration variierte, bekam er wieder innerhalb der Reihe Übereinstimmung, nicht aber eine solche unter den verschiedenen Reihen. Schliesslich kam er zu der Überzeugung, dass sein Brom eine Verunreinigung enthielt, welche zu den widersprechenden Ergebnissen führte, und dass man nach einer weiteren Reinigung des Broms eine Übereinstimmung mit der Formel der zweiten Ordnung erwarten könnte.

Die vorliegende Arbeit sollte nun die Frage des zeitlichen Verlaufes der Reaktion zwischen Brom und Wasserstoff wieder aufnehmen, in der Hoffnung, dass die Ergebnisse in dem schon erörterten Schema einen Platz finden würden. Nach Abschluss der Untersuchung können wir jetzt sagen, dass dies nicht der Fall ist, und zwar aus zwei

---

[1]) Bodenstein, Z. f. phys. Chem. **29**, 295.

[2]) Reichenbach, Leipzig 1903. Dissertation.

Gründen. Erstens entspricht die Reaktion der zweiten Ordnung nicht, und zwar besteht die Abweichung darin, dass man die Wirkung des Broms der halben Potenz seiner Konzentration proportional setzen muss, statt ihrer ersten, wie die Bruttoformel verlangen würde. Weiter hat die Reaktion sich von katalytischen Einflüssen nicht unabhängig erwiesen. Es ist aber hier zu bemerken, dass diese katalytischen Einflüsse nicht von Wasserdampf oder Glasoberfläche herrühren, weil die Reaktion von derartigen Störungen vollkommen frei ist, wie es auch bei der Jod-Wasserstoff-Reaktion der Fall war. Der hier beobachtete katalytische Einfluss ist von ganz anderer Art und besteht darin, dass der durch die Reaktion gebildete Bromwasserstoff ihren weiteren Verlauf verzögert. Diese Verzögerung ist regelmässig und messbar, so dass der Gang der Reaktion trotzdem zu verfolgen ist. Diese zwei Abweichungen bedingen etwas komplizierte Verhältnisse, aber trotzdem ist es gelungen, eine kinetische Formel zu finden, welche die Resultate in sehr befriedigender Weise darstellt.

Unter diesen Umständen ist natürlich die Brom-Wasserstoff-Reaktion in dem von Bodenstein vorgeschlagenen Schema nicht verwendbar, was sie aber deshalb an Interesse verliert, gewinnt sie andrerseits wieder durch die etwas merkwürdigen Umstände, die ihren Verlauf bedingen. Man hat hier ein Beispiel von einer Gasreaktion, die von den häufig auftretenden Störungen frei ist, deren Verlauf in hohem Grade Regelmässigkeit und Reproduzierbarkeit zeigt, welche aber doch nach keinem einfachen Gesetz stattfindet.

Der Übersichtlichkeit halber werde ich die Ergebnisse meiner Untersuchung ungefähr in derselben Reihenfolge bringen, wie sie sich im Verlauf der Arbeit entwickelt haben und die Diskussion der aus den einzelnen experimentellen Ergebnissen zu ziehenden Schlüsse jeweils an passenden Stellen einfügen.

Die Herstellung von reinem Brom.

Die erste Aufgabe der Arbeit war die Herstellung von möglichst reinem Brom. Die benutzte Methode ist wesentlich die von Stas, in welcher man von Kaliumbromat als Ausgangssubstanz Gebrauch macht. Letzteres hat den Vorteil, in sehr reinem Zustande darstellbar zu sein und durch Rotglühen leicht in Bromid überzugehen. Man mischt das so erhaltene Bromid und Bromat in stöchiometrischen Quantitäten und behandelt die Mischung mit Schwefelsäure, wobei das gesamte Brom nach der folgenden Gleichung in Freiheit gesetzt wird:

$$5KBr + KBrO_3 + 3H_2SO_4 = 6Br + 3H_2O + 3K_2SO_4.$$

Da die weitere Behandlung des Broms für seine Gewinnung in reinem Zustande von sehr wesentlicher Bedeutung ist, werde ich die Methode kurz beschreiben.

Zwei Kilogramm Kaliumbromat wurden mit aller Sorgfalt umkristallisiert und getrocknet. $^5/_6$ davon wurden in einem Platinbecher so lange auf Rotglut erhitzt, bis sich kein Gas mehr entwickelte. Das geschmolzene Salz wurde in eine Porzellanschale abgegossen, nach Abkühlung zerpulvert und dann mit einem kleinen Überschuss von Bromat gemischt. Diese Mischung wurde in einem mit Tropftrichter versehenen Rundkolben durch 50prozentige Schwefelsäure zersetzt. Während dieser Operation wurde der ganze Rundkolben auf einer den Siedepunkt des Broms übersteigenden Temperatur gehalten, so dass das in Freiheit gesetzte Brom sofort aus der Lösung wegdestillierte. Auf diese Weise konnte die Bildung einer am Boden liegenden Bromschicht vermieden werden, die nachher nur schwierig durch die darüber liegende schwere Lösung hätte hindurch destilliert werden können. Das Brom wurde erst durch Wasser geleitet, um etwaige Spuren von Bromwasserstoff zu entfernen, und schliesslich durch konzentrierte Schwefelsäure, um es zu trocknen. Das Wasser sowohl wie die Schwefelsäure wurden auf einer Temperatur von etwa 80° gehalten, damit sich der Bromdampf nicht kondensieren

konnte. Endlich wurde das Brom in einer von einer Kältemischung umgebenen Flasche gesammelt, aus der es noch einmal durch konzentrierte Schwefelsäure destilliert wurde, um das Trocknen zu vervollständigen. Selbstverständlich bestanden sämtliche bei diesem Verfahren benutzten Apparatteile ausschliesslich aus Glas, so dass das Brom in keinerlei Berührung mit Gummi, Fett oder sonst einem unreinen Gegenstand kam. In zwei Destillationen wurden auf diese Weise 750 Gramm Brom hergestellt, was für die Arbeit vollständig ausreichend war.

Die Herstellung des Wasserstoffes.

Der benutzte Wasserstoff wurde auf elektrolytischem Wege, aus 50prozentiger Kalilauge, in einem gewöhnlichen mit Nickelelektroden versehenen Wasserstoff-Sauerstoff-Entwickler hergestellt. Der Entwickler wird weiter unten zugleich mit der ganzen Versuchsordnung beschrieben werden.

Die Reaktionsgefässe.

Die verwendeten Reaktionsgefässe haben eine Form, die in Gasarbeiten so wohl bekannt ist, dass sie keiner besonderen Beschreibung bedarf. Sie bestehen aus an beiden Enden mit Kapillarröhren versehenen Glaszylindern, deren Volum 18—25 ccm beträgt. Da sich hierfür der Name „Kugel“ allgemein eingebürgert hat, so soll derselbe hier beibehalten werden. Die Kugeln bestanden aus sogenanntem Jenaer „Verbundglas“; dasselbe widerstand, wie später gezeigt werden wird, bei den benutzten Temperaturen den Angriffen des Bromwasserstoffs vollkommen. Vor Gebrauch wurden die Kugeln regelmässig mit heisser Chromsäure gereinigt.

Methoden der Füllung.

Die Füllung bezweckt die Herstellung einer Anzahl von Kugeln, welche alle dieselbe Konzentration in Bezug auf Brom und auf Wasserstoff besitzen. Dieser Zweck

lässt sich durch zwei verschiedene Methoden erreichen. Die erste, die ich benutzt habe, wurde von Reichenbach[1]) ausgearbeitet und hat sich für die meisten Fälle als sehr zweckmässig erwiesen. Zwar hat er den Wasserstoff auf anderem Wege dargestellt, aber sonst ist die hier beschriebene Anordnung praktisch die gleiche. Nach einer zweiten Methode wurde der Wasserstoff in ganz derselben Weise, wie nachher beschrieben werden soll, eingefüllt, das Brom aber wurde nach einer abweichenden Methode eingebracht, wodurch das Verfahren im Ganzen sehr vereinfacht wurde. Wir gehen gleich zu einer Beschreibung der Anordnung für die erste Methode über.

Anordnung des Füllungsapparates.

In Figur 1 findet man den zu der Füllung benutzten Apparat im Vertikaldurchschnitt dargestellt. *A* ist ein elektrolytischer Wasserstoffentwickler. *B* ist ein mit Palladiumasbest gefüllter Glaszylinder, welcher durch elektrischen Widerstand auf 200° bis 300° erhitzt wird. Der Zweck dieses Ofens ist, die kleinen Mengen Sauerstoff, die durch Diffusion in den Wasserstoff gelingen, durch Verbrennung in Wasserdampf umzuwandeln, welcher in der mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Flasche (*D*) zurückgehalten wird. *C* ist ein Schwefelsäure enthaltender Zylinder mit einem verschiebbaren Rohr *R* versehen, durch welches der Sauerstoff entweicht. Durch Regulierung des von dem Sauerstoff zu überwindenden Druckes lässt sich der Wasserstoff unter einem beliebigen Druck in das System hineinschicken. Diese Anordnung lässt sich als eine Art Kippscher Apparat zur Herstellung einer konstanten Ausflussgeschwindigkeit anwenden. Solange wie die Wasserstoffentwicklung fortdauert, kann der Druck nicht kleiner werden, als der Höhe der Schwefelsäuresäule in *R* entspricht. Wenn andrerseits die Entwicklung zu schnell wird, schaltet sich der Strom in dem Entwickler bei *I* aus, und

[1]) Reichenbach, Leipzig 1903. Dissertation S. 14—16.

das Entweichen des Wasserstoffes dauert unter konstantem Drucke fort, bis sich der Strom wieder einschaltet. Das Brom befindet sich in einem Schlangenrohre *E*, das in einem Wasserthermostaten sitzt. Durch Regulierung der Temperatur dieses Thermostaten kann man dem Brom einen beliebigen Dampfdruck geben. *F* ist ein mit Phosphorpentoxid gefülltes Rohr, in dem die beiden Gase weiter getrocknet werden. *G* ist das Kugelsystem, das sich auch in einem Thermostaten bei etwas höherer Temperatur als die des ersten befindet. Durch die erhöhte Temperatur wird die Kondensation von Bromdämpfen vermieden. Zu dem gleichen Zwecke erhitzt man gelinde die Übergangsstelle zwischen den zwei Thermostaten und die Austrittsstelle von dem zweiten. Um das Auseinanderschmelzen der Kugeln zu ermöglichen, ragen die umgebogenen Kapillarröhrchen aus dem Wasser heraus und werden durch einen aus Asbestblättchen bestehenden Deckel vor Abkühlung und der dadurch entstehenden Bromkondensation geschützt. Das *U*-Rohr *H* enthält eine kleine Schwefelsäuremenge, um das Kugelsystem vor Eindringen der Luft zu schützen. *J* ist ein unten offenes Manometerrohr, das oben mit einem Hahn und einer langen Kapillarschlange *J* versehen ist. Die Kapillarschlange dient dazu, das Quecksilber des Manometers vor Bromdämpfen zu schützen, da sich die Druckdifferenzen durch das Kapillarrohr viel schneller ausgleichen als die Diffusion der Bromdämpfe durch den langen Weg stattfindet. *K* ist eine Flasche, die lockere Stückchen von Natriumhydroxid enthält, um die aus dem Apparat austretenden Bromdämpfe zu absorbieren. Das Rohr *L* stellt die Verbindung mit der Wasserluftpumpe her.

Das Verfahren, um die Kugeln *G* mit den Gasen zu füllen, ist dann folgendes. Das ganze System wird nach der obigen Beschreibung aufgebaut und die einzelnen Teile zusammengeschmolzen, wobei man für die Übergangsstellen von gewöhnlichem zu hartem Glase Schliffe benutzt. Zunächst bringt man die zwei Thermostaten auf die

gewünschten Temperaturen und füllt das ganze System mit Wasserstoff, den man 24 bis 48 Stunden lang durchströmen lässt, um die Luft zu verdrängen und den Apparat vollständig auszutrocknen. Danach lässt man das Brom aus dem Scheidetrichter *S* in die Schlange hineinfliessen und lässt die Mischung von Brom und Wasserstoff eine Zeitlang durchströmen, die 8 bis 10mal so lang ist, als für ein einmaliges Durchströmen nötig ist. Schliesslich, nach Unterbrechung des Gasstromes, schmilzt man erst an der Eintrittsstelle zu und nach Ausgleich des Druckes gleichfalls an der Austrittsstelle, unter Beobachtung der Temperatur und des Atmosphärendruckes. Beliebige Konzentrationen unterhalb des Atmosphärendruckes kann man erhalten unter Beobachtung des Manometers. Mit dieser Methode kann man bis zu 70 Kugeln bequem auf einmal füllen.

Zweite Füllungsmethode.

Bei der zweiten Füllungsmethode wird das Brom in kleinen zugeschmolzenen Röhrchen in jede Kugel einzeln eingefüllt. Die Kugeln werden dann in Reihen zusammengesetzt und die Wasserstofffüllung in ganz derselben Weise wie früher gemacht. Natürlich aber lässt sich die Anordnung vereinfachen, indem die Bromschlange *E* und die beiden Thermostaten wegbleiben. Auf den ersten Blick ist es nicht klar, wie man durch diese Methode eine gleiche Bromkonzentration in den verschiedenen Kugeln erzielen kann. Diese nicht unerhebliche Schwierigkeit lässt sich aber in sehr befriedigender Weise durch den Aufwand von etwas Zeit und Geduld überwinden. Dazu braucht man eine grössere Anzahl Kugeln, deren Volumina bekannt sind und ferner eine grosse Anzahl Röhrchen mit bekanntem Brominhalt. Durch Kombination der letzteren mit den Kugeln kann man bei passender Auswahl mit vollständig genügender Genauigkeit in allen die gleiche Bromkonzentration erhalten.

Die Röhrchen für das Brom werden aus sehr dünnwandigen Röhren (Durchmesser 1,5—2,0 mm) gemacht. Sie sind am einen Ende zugeschmolzen und am andern mit einer lang (2—3 cm) ausgezogenen sehr dünnen Kapillare versehen, die zur Einfüllung des Broms dient und auch den weiteren Vorteil hat, dass sie sich nachher in der Reaktionskugel sehr leicht durch Schütteln abbrechen lässt, um das Brom in Freiheit zu setzen. Das Einsaugen des Broms lässt sich nach der üblichen Methode der nacheinander folgenden Erhitzung und Abkühlung ausserordentlich leicht ausführen, und zwar wird so viel Brom eingesaugt, dass nur ein verschwindend kleiner Raum in der schmalen Kapillare nicht von ihm erfüllt ist. Das Röhrchen wird erst leer gewogen und dann wieder nach der Füllung mit Brom und dem Zuschmelzen, und die Differenz ergibt das Gewicht des Broms.

Vorteile und Nachteile der zwei Füllungsmethoden.

Die erste Methode hat die folgenden Vorteile: Erstens liefert sie ein elegantes und, sozusagen, automatisches Verfahren, um gleiche Konzentrationen in den sämtlichen Kugeln zu erzielen.[1]) Zweitens schliesst sie fast jede Möglichkeit von Verunreinigungen aus. Drittens lässt sie einfach durch Auspumpen beliebige Bruchteile der ursprünglichen Konzentration erhalten. Die Methode hat aber auch erhebliche Nachteile, die sich für gewisse, nachher zu erwähnende Zwecke ganz unbrauchbar machen. Erstens ist damit eine sehr komplizierte Anordnung und Manipulation verbunden, so dass man zu jeder Zeit durch sehr schwer zu vermeidende Unfälle eine ganze Füllung verlieren kann. Zweitens kann die gesamte Konzentration der zwei Gase niemals mehr betragen, als dem Atmosphärendruck entspricht. Und drittens ist es wegen Mangels an Dampfdichtebestimmungen von Brom bei verschiedenen Tempe-

[1]) Dass diese Gleichmässigkeit tatsächlich erreicht wurde, ergibt z. B. Tabelle 1, S. 23.

raturen fast unmöglich, eine vorher in Aussicht genommene Konzentration desselben exakt zu erhalten.

Die zweite Füllungsmethode hat wahrscheinlich einen grossen Nachteil, nämlich, dass die Berührung des Broms mit der Luft während der Füllung der kleinen Röhrchen unvermeidlich ist. Aber dieser Umstand bringt, wie nachher gezeigt wird, keine Störung mit sich, so dass es nur darauf ankommt, welche Methode am bequemsten ist. In beiden Methoden habe ich den Zeitverbrauch ungefähr gleich gefunden mit dem Unterschied, dass die zweite viel sicherer und Unglücksfällen weniger ausgesetzt ist, und deshalb den Vorzug verdient, von den weiteren Vorteilen abgesehen, die ich jetzt erwähnen werde. Erstens kann man beliebig viel Brom einfüllen und Wasserstoff bis zum Druck einer Atmosphäre, wodurch man weitere Konzentrationsgrenzen erreicht als bei der ersten Methode. Zweitens kann man die Konzentrationen der zwei Gase voneinander ganz unabhängig regulieren und deshalb irgend ein gewünschtes Mischungsverhältnis ohne weitere Schwierigkeiten herstellen. Im Ganzen kann man daher sagen, dass die zweite Methode im allgemeinen aus praktischen Gründen vorzuziehen ist, und in Fällen, wo man bestimmte Konzentrationen von Brom erhalten will, die einzige brauchbare Methode darstellt.

Herstellung der Versuchstemperaturen.

Die Untersuchungen erstrecken sich auf die 5 folgenden Temperaturen: 225°,7; 251°,4; 277°,5; 301°,3; 444°; wovon die drei ersten mittels eines Paraffinthermostaten [1]) nach Bodenstein [2]) erreicht wurden. Die Heizung findet durch eine Gasflamme statt und wird reguliert durch ein mit Quecksilber gefülltes Schlangenrohr, dessen Meniskus-

[1]) Das wirklich gebrauchte Material war ein hochsiedendes, von der Vacuum Oil Company, Hamburg, geliefertes amerikanisches Petroleumprodukt, das eine höhere Temperatur als Paraffin aushält.

[2]) Bodenstein, Ztschr. f. phys. Chem. **30**, 119.

änderungen einen elektrischen Unterbrecher betätigen. In dem Paraffinbad befinden sich mehrere aus unten geschlossenen oben offenen Eisenröhren bestehende Luftbäder, in welche die Reaktionskugeln eingesenkt werden. Die Anheizungszeit war circa 5 Minuten, die stets als Korrektur benutzt wurde. Die damit verbundene kleine Unsicherheit kommt nicht in Betracht, so lange die Erhitzungszeiten nicht zu kurz sind, wie sie bei diesen Temperaturen erforderlich waren. Bei 300° aber hat die Reaktion eine Geschwindigkeit erreicht, dass eine so grosse Korrektur zu einem beträchtlichen Fehler führen könnte. Diese Temperatur habe ich daher in den Dämpfen von siedendem Diphenylamin erreicht. Die dazu benutzte Vorrichtung ist eine von V. Meyer häufig gebrauchte, und besteht aus einem vertikal stehenden Glasrohr (Länge ca. 60 cm, Durchmesser ca. 4—5 cm), worin man Diphenylamin sieden lässt, so dass die Dämpfe ungefähr $^2/_3$ des Rohrs ausfüllen. In diesem Dampfraum hängt die Reaktionskugel.[1]) Für unseren Zweck hat das Verfahren den doppelten Vorteil, erstens, dass die Anheizungszeit wegen der hohen Wärmekapazität der Dämpfe nur 40—50 Sekunden beträgt, und dass man zweitens dank der Durchsichtigkeit der Dämpfe direkt sieht, wenn die Kugel die Temperatur der Dämpfe angenommen hat. Dabei wählt man als Anfangspunkt der Reaktion den Moment, wenn die scharf begrenzte Linie der sich auf der Kugel kondensierenden Dämpfe das obere Ende derselben erreicht hat. So hat man für die Reaktion einen Anfangspunkt, der innerhalb enger Grenzen richtig ist. Das Ende der Erhitzungszeit ist in beiden Fällen der gut definierte Moment, wo die Kugeln aus den Bädern gezogen werden.

[1]) Nach der Untersuchung von Kastle und Beatty (Americ. Chem. Journal, XX:159) wirkt das Sonnenlicht beschleunigend auf die Bildung von Bromwasserstoff. Mit Rücksicht darauf wurden in den folgenden Experimenten sämtliche Erhitzungen im Dunkel gemacht. Es wurde aber gefunden, dass mässige Lichtquellen, wie eine Glühlampe, keine messbare Wirkung haben.

Die fünfte Temperatur, 444°, ist die von siedendem Schwefel (750 mm). Hier wurden keine Geschwindigkeitsmessungen unternommen, sondern die Temperatur wurde nur benutzt, um eine sofortige Reaktion hervorzurufen für Messungen, welche nachher zu beschreiben sind.

In allen Fällen wurden die Temperaturmessungen mit einem von der Reichsanstalt geaichten Thermometer kontrolliert. Die Regulierbarkeit der Thermostaten war innerhalb 0°,1—0°,2; und die der Dampfbäder ebensogut, wenn man dafür sorgt, dass der Siedepunkt den Änderungen im Luftdruck nicht ausgesetzt ist. Dies habe ich erzielt, indem ich 750 mm als Normaldruck wählte und die kleinen Abweichungen des Barometerstandes aus dem Siederohre durch Saugen oder Blasen je nachdem wegschaffte. Eine Prüfung des Konstanz der Temperatur liegt natürlich in dem Grad der Reproduzierbarkeit der Messungen. Darüber werde ich weiter unten sprechen bei der allgemeinen Diskussion der Genauigkeit der Resultate.

Behandlung der Kugeln nach der Erhitzung.

Nach der Erhitzung bringt man den Inhalt einer Kugel in Lösung, um den Verlauf der Reaktion festzustellen. Dazu bricht man die vorher angeritzte Spitze der einen Kapillarröhre unter einer 5prozentigen Jodkaliumlösung ab, in welcher Bromwasserstoff sowohl wie Brom leicht löslich sind. Diese Absorption findet so leicht statt, dass bei allen Konzentrationen unterhalb des äusseren Druckes die Jodkaliumlösung sofort in die Kugel hineingesaugt wird. Falls aber ein Überdruck in der Kugel vorhanden ist, muss man erst denselben durch Abkühlung, eventuell unter den Siedepunkt von Bromwasserstoffgas (—73°), wegschaffen. Zur Erzielung dieser tiefen Temperatur eignet sich der Alkohol-Kohlensäurebrei, den man leicht herstellt und mittels eines Dewar-Gefässes mehrere Tage aufbewahren kann. Mit einem solchen Brei erreicht man eine Temperatur von —78° oder vor der Luftpumpe sogar —90°.

Nach Absorption des Inhalts einer Kugel bricht man die zweite Kapillare ab und lässt die Lösung in einen kleinen Erlenmeyerkolben hineinfliessen, worin man die sogleich zu beschreibenden Titrationen vornimmt. Nach Ausspülen der Kugel bestimmt man deren Volumen dadurch, dass man sie mit Wasser vollsaugt und dieses in eine Bürette wieder auslaufen lässt.

Chemische Messungen.

Der Inhalt einer erhitzten Kugel besteht aus dem entstandenen Bromwasserstoff, zurückgebliebenen Brom und zurückgebliebenen Wasserstoffgas. Das letztgenannte ist einer direkten chemischen Messung nicht zugänglich, deshalb erstrecken sich die chemischen Messungen nur auf Bestimmung der zwei ersten. In Jodkaliumlösung setzt das Brom eine äquivalente Jodmenge in Freiheit, die man direkt mit Thiosulfat titrieren kann. Da diese Titration keine Änderung im Säuregehalt der Lösung herbeiführt, kann man direkt darauf die Bromwasserstoffmenge durch Titration mit Barytwasser bestimmen. Erst aber wurde die Lösung drei Minuten lang zu lebhaftem Sieden erhitzt, um die Kohlensäure zu entfernen, weil ihre Gegenwart bei der Baryttitration in verdünnter Lösung recht erhebliche Fehler verursachen kann und zwar sowohl durch direkten Verbrauch des Baryts als durch den bei Gegenwart von Kohlensäure unscharfen Farbenumschlag des Phenolphthaleins. Nach diesem Sieden wurde die Lösung unter dem Schutze eines Natriumkalkrohres abgekühlt und dann erst mit Barytwasser titriert.

Die gebrauchten Lösungen waren $^1/_{25}$ normal. Nun hält sich eine so verdünnte Thiosulfatlösung nur sehr kurze Zeit konstant, wenn man nicht etwa Alkali zugibt, und da dies wegen der späteren Titration n i c h t gemacht werden konnte, so wurde die Lösung sehr oft (wenigstens alle zwei Tage) eingestellt. Zu diesem Zwecke habe ich zwei Methoden benutzt, welche gleich gute Werte ergaben. Erstens habe ich eine gewogene Brommenge in Jodkalium

aufgelöst und das Thiosulfat darauf eingestellt. Die zweite Methode ist die wohlbekannte, bei der man in angesäuerter Jodkaliumlösung Jod durch eine bekannte Bichromatmenge in Freiheit setzt.

Zur Einstellung des Barytwassers benutzte ich gleichfalls zwei Methoden, erstens die übliche mittels einer bekannten Säuremenge (gewöhnlich abgewogenes Tetroxalat). Die zweite Methode ist folgende: Die in einer Reaktionskugel enthaltene Wasserstoffmenge wurde mit einem bekannten Überschuss von Brom zu vollständiger Reaktion gebracht. Dann hat man durch Titration des gebildeten Bromwasserstoffs und des zurückgebliebenen Broms die nötigen Daten zur Bestimmung des Titers der Barytlösung. Weil die Thiosulfatlösung schon ihrerseits gegen Brom titriert wurde und jetzt die Baryumlösung gegen Brom und Thiosulfat, hat man alle beide Lösungen gegen das ursprüngliche rein dargestellte Brom titriert.

In beiden Titrationen lässt sich mit kleiner Mühe der Endpunkt durch direkte Titrierung erreichen, wobei man die Umständlichkeit vermeidet, noch zwei Lösungen zum Zurücktitrieren bereit zu halten.

Verfolgung des Reaktionsverlaufes.

Eine vollständige Kenntnis des Verlaufs der Reaktion fordert die folgenden Daten: Anfangs- und Endkonzentrationen der beiden Komponenten und die Konzentration des Umsatzproduktes. Wenn man dann die Anfangskonzentration von Wasserstoff a nennt, die von Brom b, die Konzentration von Bromwasserstoff x, nach irgend einer Zeit t, so werden die Konzentrationen von Wasserstoff und Brom bei der Zeit t durch $a—x$ und $b—x$ ausgedrückt. Man braucht dann nur a, b und x zu kennen, um die anderen Werte zu berechnen. Um aber eine Kontrolle für die Richtigkeit der Messungen zu haben, ist es fast unentbehrlich, wenigstens einen von den zwei anderen Werten zu bestimmen, was in allen Fällen gemacht wurde.

Wie schon besprochen, kann man Wasserstoff auf direktem chemischen Wege nicht bestimmen. In der Bestimmung von Temperatur und Druck beim Füllen hat man aber eine volumetrische Methode zur Ermittelung von a, die man ohne weiteres anwenden kann, falls Wasserstoff das Volum allein ausfüllt, also in der zweiten Füllungsmethode. Wie ist der Fall andrerseits, wenn man eine Mischung von Brom und Wasserstoff hat? Das Brom misst man auf chemischem Wege, den Gesamtdruck der zwei Gase kann man auch messen, aber der Partialdruck des Wasserstoffes lässt sich daraus nicht direkt berechnen, weil Bromgas bei den Temperaturen dem Gasgesetz nicht genau folgt. Die Abweichung davon muss man dann erst messen und in Betracht ziehen, ehe man die richtige Messung für den Wasserstoff erhält. Dies habe ich tatsächlich nur in wenigen Fällen bei der ersten Füllungsmethode ausgeführt, weil es einfacher gefunden wurde, in einzelnen Kugeln das Brom zu absorbieren und den zurückgebliebenen Wasserstoff volumetrisch zu messen, woraus sich die Dampfdichte des Broms berechnen lässt, wenn man das Volumen von beiden, also das Kugelvolumen, kennt. Aber die Zahl der Fälle, wo ein solches Verfahren nötig ist, lässt sich weiter beschränken durch Anwendung der folgenden Methode. Wenn man Brom im Überschuss hat, braucht man nur die Reaktion vollständig zu Ende gehen zu lassen, um durch eine chemische Messung des gebildeten Bromwasserstoffs die Wasserstoffmenge zu erhalten. Dieses Verfahren ist bei der zweiten Füllungsmethode bequem durchführbar, wo man stets einen Bromüberschuss in einzelne Kugeln einfüllen kann, speziell zu dem Zwecke, die Wasserstoffkonzentration zu ermitteln. Dies wurde in allen Fällen gemacht, um eine Kontrolle über die manometrische Messung zu haben.

Als Wert für b wurde dann bei jeder Reihe der Mittelwert aus den sämtlichen Bromkonzentrationen der einzelnen Kugeln genommen, die sich für alle Kugeln aus der Summe des freien Broms und des gebildeten Bromwasserstoffs zu-

sammensetzt. Als Wert für a wurde der Mittelwert der manometrischen Messung und der volumetrischen Messung[1] bei einzelnen Kugeln gebraucht. Für x wäre der einfachste Ausdruck die Bromwasserstoffkonzentration bei jeder einzelnen Kugel, d. h. $\frac{HBr}{\text{Kugel-Vol.}}$. Dieser Ausdruck hat aber den Nachteil, dass alle beide Werte sich aus nur je einer Messung ergeben, und dass er deshalb gegen Versuchsfehler sehr empfindlich ist. Wenn man aber den folgenden Ausdruck braucht, $x = \frac{HBr}{HBr + Br} \cdot b$, fällt die Kugelvolummessung ganz weg und wird durch b, einem Mittelwert aus der ganzen Reihe, ersetzt. Die hier erörterten Versuchsfehler sind übrigens, wie man in Tabelle 1 (S. 23) ersieht, sehr unbedeutend, so dass der eine Ausdruck ungefähr so gut wie der andere ist; wegen seiner prinzipiell grösseren Genauigkeit habe ich aber den zweiten Ausdruck gebraucht.

Genauigkeit der Resultate.

Was die chemischen Messungen bei dieser Untersuchung anlangt, ist es ohne weiteres klar, dass man hier von zwei der genauesten chemischen Bestimmungen Gebrauch macht. Aber inwieweit die Schwierigkeiten der mit einer Gasreaktion verbundenen Manipulation auf die erreichbare Genauigkeit störend einwirken, lässt sich erst aus einer Betrachtung der wirklich erhaltenen experimentellen Resultate ersehen. In Tabelle I findet man eine Zusammenstellung der Resultate aus einer nach der ersten Methode gefüllten Kugelreihe, deren Betrachtung eine Übersicht gestattet, nicht nur über die in Betracht kommenden chemischen Messungen, sondern auch über die sämtlichen Manipulationen, ausser dem Konstanthalten der Temperatur bei der Reaktion. Die Zahlen unter V stellen das Verhältnis $\frac{\text{Gesamtbrom}^2)}{\text{Kugelvolum}}$ dar. Das Gesamtbrom ist die Summe

[1]) Der Unterschied beider Bestimmungen betrug nie mehr als $^1/_2$ %.

[2]) In cc von $^1/_{25}$ normalen Titrierflüssigkeiten.

aus den chemisch gemessenen Werten für Bromwasserstoff und Brom. Die Nummern der Kugeln zeigen ihre Reihenfolge in der Füllungsanordnung.

Tabelle I.

Temp. 251°,4		Temp. 277°,5		Temp. 301°,3		Nicht erhitzt.	
Kugel		Kugel		Kugel		Kugel	
No.	*V*	No.	*V*	No.	*V*	No.	*V*
2	0,585	12	0,584	23	0,590	1	0,585
3	0,585	13	0,584	24	0,588	29	0,588
4	0,589	14	0,582	25	0,585		
5	0,585	15	0,587	26	0,584		
6	0,586	16	0,583	27	0,586		
7	0,585	17	0,586	28	0,588		
8	0,582	18	0,587				
9	0,584	19	0,586				
10	0,586	20	0,582				
11	0,585	21	0,587				
		22	0,585				

Mittel: 0,585.

Aus den 29 Kugeln hat man für das Verhältnis zwischen Brommenge und Kugelvolum eine mittlere Abweichung vom Mittelwert, die 0,28 % beträgt, und eine Maximalabweichung von 0,85 %. Diese mittlere Abweichung liegt fast an den Grenzen der Genauigkeit der Messungsmethoden und beweist ohne weiteres, dass die Annahme von einer durch die ganze Reihe konstanten Bromkonzentration sehr weitgehend erfüllt ist. Die *V*-Werte enthalten nun drei Messungen, die Titrationen von Brom und Bromwasserstoff und die Bestimmung des Kugelvolums. Hier hat man dann ein direktes Mass für den Genauigkeitsgrad der drei Messungen, und damit auch für x, das man aus den drei berechnet. Ferner waren diese Kugeln auf drei verschiedene Temperaturen während sehr verschiedener Zeiten erhitzt (Nos. 1 und 29 waren ohne Erhitzung gemessen); deshalb schwankt die Bromwasserstoffmenge zwischen Null

und ihrem Grenzwert b in der verschiedensten Weise, aber trotzdem bleibt die Konzentration des Gesamtbroms konstant, woraus man erkennt, dass bei diesen Temperaturen das Glasgefäss gegen Brom und Bromwasserstoff vollständig widerstandsfähig war, sonst müsste ein Verlust eintreten, und ein solcher an dem einen sowohl dem andern Gase würde eine Abweichung in der nach der Reaktion bestimmte Gesamtbromkonzentration hervorrufen. Die Abwesenheit von einer solchen Abweichung kann nicht zufällig sein, sondern beweist, dass, da die Summe richtig gefunden wurde, auch die Komponenten dieser Summe richtig sein müssen.

Für die andere Füllungsmethode lässt sich eine ähnliche Betrachtung durchführen. Aus einer Anzahl Messungen, die angestellt wurden, um zu finden, wie gross die Abweichung des Kugelvolums von dem ursprünglichen durch das zur Einführung des Bromröhrchens nötige Öffnen und wieder Zuschmelzen wird, ergab sich als Maximalwert für diese Abweichung ungefähr 0,5 %. Deshalb habe ich mich bei der Verteilung der Bromröhrchen auf die Reaktionsgefässe begnügt, wenn die Übereinstimmung des aus dem Volumen der letzteren berechneten Bromgewichts mit den tatsächlich abgewogenen innerhalb der Grenze von 0,5 % lag. Um sowohl die chemischen Messungen wie das Auswägen zu kontrollieren, kommt es dann darauf an, dass die chemisch bestimmte Brommenge sich in Übereinstimmung mit der abgewogenen befindet. Eine zufällig gewählte Reihe von 21 Kugeln zeigte eine maximale Abweichung von 0,21 %, und zwar bald mit positivem, bald mit negativem Vorzeichen. Daraus ersieht man, dass die Kontrolle in dieser Methode ebenso befriedigend ist wie bei der ersten.

Eine weitere Kontrolle, die sich als sehr wertvoll erwiesen hat, ist die, dass bei vollständiger Reaktion, wo Brom im Überschuss vorhanden ist, die Absorption durch Jodkaliumlösung gleichfalls eine vollständige sein muss. Dies liefert einen direkten Beweis, nicht nur, dass die Reaktion wirklich vollständig war, sondern ferner,

dass die Gase keine unlöslichen Verunreinigungen enthielten.

Schliesslich soll erwähnt werden, dass die chemischen Messungen auch eine Kontrolle über Konstanthalten der Temperatur ermöglichen. Diese Kontrolle besteht darin, dass bei derselben Temperatur und gleicher Anfangskonzentration beider Gase derselbe Umsatz innerhalb derselben Zeitstrecke stets stattfinden muss. Dass dies tatsächlich der Fall ist, zeigt die folgende Zusammenstellung in Tabelle II, welche nicht eine Auswahl einzelner Versuche darstellt, sondern die sämtlichen Fälle umfasst, wo derartige Messungen ausgeführt wurden. Die verschiedenen Reihen (1, 2 usw.) in Tabelle II zeigen nur die Übereinstimmung des x-Wertes unter gleichen Bedingungen der Temperatur usw., dieselben haben aber unter sich keinen Zusammenhang.

Tabelle II.

1	2	3	4
$x =$ 0,2065	$x =$ 0,1058	$x =$ 0,1191	$x =$ 0,0982
0,2067	0,1054	0,1194	0,0987
			0,0986
			0,0989
			0,0962

Diese Kontrolle erstreckt sich natürlich nicht nur auf Konstanthalten der Temperatur, sondern auch auf die sämtlichen erforderlichen Messungen, um die Versuchsdaten zu ermitteln. Die Übereinstimmung kann man als eine befriedigende ansehen.

Ausdruck der Resultate.

Für die Brom- und Wasserstoffkonzentrationen habe ich nach der im Gebiete der Gasreaktionen schon eingeführten Praxis eine Einheit gewählt, welche man bequemerweise eine Atmosphäre nennen kann, worunter zu verstehen ist diejenige Konzentration, wobei ein Mol des Gases in 22,4 Liter des Reaktionsgefässes enthalten

ist. Es ist aber an dieser Stelle sehr ausdrücklich zu betonen, dass der Ausdruck Atmosphäre mit wirklich herrschendem Druck oder Temperatur gar nichts zu tun hat; er ist nichts als Konzentrationsfaktor, der bloss von der Gasmenge und dem Kugelvolum abhängig ist.

Experimentelle Resultate.

Die schwierigsten Aufgaben der Untersuchung waren, einerseits eine kinetische Formel zu finden, welche die erhaltenen Resultate in befriedigender Weise zum Ausdruck bringen sollte, und andererseits die aus einer Betrachtung der kinetischen Formeln gezogenen Schlüsse einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. In beiden Fällen verfährt man am besten, wenn man stets bei derselben Temperatur arbeitet, bis die bei der betreffenden Temperatur vorkommenden Probleme gelöst sind. Dann erst dehnt man die Untersuchung auf andere Temperaturen aus und prüft, ob die Verhältnisse da die gleichen bleiben. Für diese Orientierungstemperatur habe ich die von Diphenylamindämpfen (301°,3) gewählt, weil sie leicht herzustellen ist, und weil die Reaktion bei derselben mit einer sehr bequemen Geschwindigkeit verläuft. Wir gehen jetzt zu einer Betrachtung der bei 301°,3 erhaltenen Resultate über und werden uns dann nachher mit den Ergebnissen bei den anderen Temperaturen beschäftigen.

1) Bruttoformel.

Die Bruttoformel für die Bildung von Bromwasserstoff schreibt man folgenderweise:

$$H_2 + B_2 = 2\,HBr.$$

Nach der Theorie von van t'Hoff ist daher eine bimolekulare Reaktion, eine Reaktion zweiter Ordnung, zu erwarten:

$$\frac{dC_{2\,HBr}}{dt} = k_1 \cdot C_{H_2} \cdot C_{Br_2}$$

oder mit den schon gebrauchten Bezeichnungen

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)(b - x). \qquad (1)$$

Nach Integrierung hat man folgende Gleichung:

$$k_1 = \frac{1}{(a-b)\,t}\, ln \cdot \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}.$$

In Tabelle III findet man die nach dieser Formel berechneten Werte für k_1 aus vier Versuchsreihen bei 301°,3.

Tabelle III.

Versuch 1. $a = 0{,}5637$. $b = 0{,}2947$.

t	14,5	24,5	34,5	49,5	79,5	99,5	124,5	149,5
x	0,0669	0,0985	0,1262	0,1644	0,2093	0,2306	0,2502	0,2619
k_1	0,0336	0,0326	0,0329	0,0354	0,0362	0,0373	0,0389	0,0376

Versuch 2. $a = 0{,}2881$. $b = 0{,}1517$.

t	19,5	34,5	54,5	79,5	99,5	124,5	149,5	174,5
x	0,0322	0,0527	0,0714	0,0912	0,1040	0,1142	0,1217	0,1295
k_1	0,0450	0,0477	0,0473	0,0497	0,0522	0,0526	0,0526	0,0557

Versuch 3. $a = 0{,}3103$. $b = 0{,}5064$.

t	15	35	55	80	102	125	155	196
x	0,0492	0,1031	0,1406	0,1752	0,1963	0,2179	0,2360	0,2533
k_1	0,0239	0,0256	0,0258	0,0260	0,0255	0,0265	0,0264	0,0260

Versuch 4. $a = 0{,}1552$. $b = 0{,}2554$.

t	15	35,3	55	80	100	140	200	250
x	0,0190	0,0383	0,0543	0,0706	0,0806	0,0980	0,1134	0,1233
k_1	0,0355	0,0342	0,0349	0,0353	0,0356	0,0367	0,0362	0,0369

Eine Betrachtung der k_1-Werte ergibt dann folgendes. Obwohl man innerhalb eines Versuchs den Wert als annähernd konstant ansehen könnte, merkt man bei den verschiedenen Versuchen eine ausgesprochene Zunahme des k_1 mit abnehmenden Anfangskonzentrationen des Broms. Wenn man aber näher zusieht, kann man auch innerhalb der Versuchsreihe eine Zunahme des k_1 feststellen. Aber noch wichtiger ist die Beobachtung, dass in den Versuchsreihen 1 und 4, wo man annähernd gleiche Anfangskonzentrationen des Broms hat, die k_1 fast gleich sind, trotzdem die Anfangskonzentrationen des Wasserstoffes

sich fast wie 1 : 4 verhalten. Ganz anders ist aber der Fall in den Versuchen 2 und 3, bei denen umgekehrte Verhältnisse vorhanden sind, wo die Anfangskonzentrationen des Wasserstoffes annähernd gleich sind, während dieselben für Brom von 1 fast auf 4 wachsen. Man sieht hier, dass bei der fast vierfachen Vergrösserung der Bromkonzentration nur eine Verdoppelung statt einer Vervierfachung des dx/dt auftritt. Das bedeutet, dass die Potenz, womit die Bromkonzentration $(b - x)$ in Gleichung (1) vorkommt, zweimal zu gross ist. Statt $(b - x)$ sollte man dann $(b - x)^{1/2}$ schreiben, welche Änderung in Gleichung (1) uns zu der zweiten zu betrachtenden Gleichung führt.

2) **Formel der Ordnung $1\,^1/_2$.**

Wenn man Gleichung (1) nach der eben gemachten Überlegung ändert, erhält man die folgende Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x) (b - x)^{1/2}. \qquad (2)$$

Falls $a = b$ ist, schreibt man $\frac{dx}{dt} = k_2 (b - x)^{3/2}$, die man in folgender Weise integriert:

$$\int \frac{dx}{(b - x)^{3/2}} = \int k_2 \, dt.$$

Wenn man $b - x = y^2$ setzt, hat man

$$\int \frac{-2 y dy}{y^3} = \int k_2 \, dt \quad \text{oder} \quad -2 \int \frac{dy}{y^2} = k_2 \int dt,$$

woraus man erhält

$$\frac{2}{\sqrt{b - x}} = k_2 t + \text{Konst.}$$

Wenn $x = 0$, $t = 0$, so wird Konst. $= -\frac{2}{\sqrt{b}}$.

Schliesslich resultiert

$$k_2 = \frac{2}{t} \left(\frac{1}{\sqrt{b - x}} - \frac{1}{\sqrt{b}} \right).$$

Die Integrationen für beide Fälle, wo $a > b$ oder $a < b$ ist, findet man in einer Abhandlung über „Gasreaktionen in der chemischen Kinetik“ von Bodenstein[1]) schon ausgeführt. Die für k_2 erhaltenen Gleichungen sind folgende:

$$a > b: \quad k_2 = \frac{2}{t\sqrt{a-b}} \, arc \, tan \frac{(\sqrt{b}-\sqrt{b-x})\sqrt{a-b}}{a-b+\sqrt{b}\sqrt{b-x}}.$$

$$a < b: \quad k_2 = \frac{1}{t\sqrt{a-b}} \, ln \frac{(\sqrt{b-x}+\sqrt{b-a})(\sqrt{b}-\sqrt{b-a})}{(\sqrt{b-x}-\sqrt{b-a})(\sqrt{b}+\sqrt{b-a})}.$$

Die nach dieser Gleichung (2) berechneten Werte für k_2 finden sich in Tabelle IV, und werden aus denselben Versuchsdaten berechnet wie in Versuch 1, Tabelle III. Ferner findet man unter k_2 die Werte von „Punkt zu Punkt“ ausgerechnet statt von Anfang an, also zwischen $t_1 - t_0$, $t_2 - t_1$ usw. und den entsprechenden $x_1 - x_0$, $x_2 - x_1$ usw.

Tabelle IV.

$a = 0{,}5637. \quad b = 0{,}2947.$

t	14,5	24,5	34,5	49,5	79,5	99,5	124,5	149,5
x	0,0669	0,0985	0,1262	0,1644	0,2093	0,2306	0,2502	0,2619
k_2	0,0171	0,0160	0,0155	0,0156	0,0143	0,0137	0,0130	0,0119
k_2	0,0171	0,0146	0,0144	0,0158	0,0154	0,0114	0,0105	0,0066

Man sieht ohne weiteres, dass k_2 nicht einen konstanten Wert darstellt, sondern mit Fortschreiten der Reaktion stark abnimmt. Eine gleiche Abnahme findet man auch in anderen Versuchsreihen mit verschiedenen Konzentrationen von Brom und Wasserstoff. Dagegen variieren im Anfang der Reaktion die so erhaltenen Werte für k_2 nicht mit Änderung der Anfangskonzentration von Brom und Wasserstoff, eine Tatsache, die für unsere weiteren Betrachtungen von grosser Bedeutung ist, und die aus den k_2-Werten in Tabelle V klar hervorgeht.

[1]) Bodenstein, Ztschr. f. phys. Chem. **29**, 324.

Tabelle V.

a	b	t	x	k_2
0,5637	0,2947	14,5	0,0669	0,0171
0,2881	0,1517	19,5	0,0322	0,0166
0,3103	0,5064	15	0,0492	0,0166
0,1552	0,2554	15	0,0190	0,0177
0,2400	0,2400	20	0,0352	0,0169
0,9000	0,9000	25	0,2728	0,0167
0,6750	0,6750	15	0,1228	0,0172
0,4500	0,4500	15	0,0670	0,0167
			Mittel	**0,0169.**

Es ist aus Tabelle V zu ersehen, dass, trotz den verschiedensten Anfangswerten für a und b, k_2 im Anfang der Reaktion denselben Wert bei allen Reihen hat. Dies sollte nun bedeuten, dass die Reaktion im Anfangsstadium wirklich nach der anderthalbten Ordnung verläuft und erst während ihres Verlaufes anderen Einflüssen unterworfen wird, welche ihren Gang verändern. Es war nicht leicht vorauszusehen, was das für eine Störung sein könnte. deswegen habe ich an dieser Stelle eine Reihe von Versuchen angestellt, um die bei Gasreaktionen häufigen Störungen durch Wasserdampf und Glasoberfläche zu untersuchen.

3) Einfluss von Wasserdampf und Glasoberfläche.

Die bis zu diesem Punkt bei den Versuchen benutzten Gase wurden mittels Phosphorpentoxyd getrocknet. Für die folgenden Versuche habe ich die Gase durch etwa 66prozentige Schwefelsäure geleitet, deren Wasserdampfdruck 2 mm betrug.[1]) Ferner habe ich in zwei Reaktionskugeln eine Anzahl von Glasstäben hineingebracht, um die Glasoberfläche, mit welcher die Gase in Berührung waren, zu verdoppeln, wobei nur ein Achtel des Kugelvolumens verloren ging. Die Resultate dieser Versuche zeigt die nebenstehende Tabelle VI.

[1]) Landolt und Börnstein, Tabellen.

Tabelle VI.

Versuch 5. $a = 0{,}5602$. $b = 0.2845$. H_2O-Dampf = 2 mm.

t	15	25	35	50	80	*80	100	125	150
x	0,0650	0,1004	0,1304	0,1639	0,2065	0,2067	0,2251	0,2440	0,2471
k_1 [1])	0,0329	0,0345	0,0361	0,0370	0,0378	0,0379	0,0392	0,0400	0,0349

Versuch 6. $a = 0{,}2956$. $b = 0{,}1495$. H_2O-Dampf = 1 mm.

t	20	35	55	75	100	*100	125	150	195
x	0,0342	0,0543	0,0737	0,0903	0,1058	0,1054	0,1155	0,1233	0,133
k_1	0,0169	0,0486	0,0488	0,0513	0,0539	0,0534	0,0540	0,0518	0,056

* Verdoppelte Glasoberfläche.

Macht man nun einen Vergleich zwischen den hier angegebenen Versuchen 5 und 6 und den entsprechenden Versuchen 1 und 2 aus Tabelle III (S. 27), wo man fast dielben Werte für a und b hat, so erkennt man, dass der Verlauf in beiden Fällen der gleiche ist, und dass die Gegenwart von Wasserdampf bis 2 mm gar keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Ferner sieht man in Versuch 5, wo $t = 80$ ist, und in Versuch 6, wo $t = 100$ ist, dass Verdoppelung der Glasoberfläshe auch keine Änderung im Verlauf der Reaktion hervorruft. Man kann also auf Grund dieser Ergebnisse sagen, dass die Reaktion in hohem Grade regelmässig verläuft und von den gewöhnlichen störenden Faktoren frei ist. Man brauchte daher bei weiteren Versuchen auf diese sonst oft störenden Faktoren nicht Rücksicht zu nehmen, und so resultiert insbesondere der praktische Vorteil, dass man jetzt berechtigt ist, die schon beschriebene zweite Füllungsmethode anzuwenden.

4) Einfluss von Bromwasserstoff.

Kommen wir nun zu der Betrachtung der Anwendung von der Gleichung der anderthalbten Ordnung zu den in Tabelle III dargestellten Resultaten zurück, so ist eine

[1]) Um einen direkten Vergleich mit k_1 für Versuche 1 und 2 in Tabelle III zu ermöglichen, sind die Resultate wieder nach Gleichung (1) berechnet.

Erklärung für die schon besprochene Abnahme des k_2-Wertes mit Fortschreiten der Reaktion zu suchen. Diese lässt sich durch die folgende Überlegung finden. Die einzige Änderung in dem von den reagierenden Gasen gefüllten Raum während der Reaktion, ausser der Abnahme der Konzentrationen von Brom und Wasserstoff, ist die Bildung von Bromwasserstoff. Man könnte sich nun leicht vorstellen, dass der gebildete Bromwasserstoff irgendwie imstande sei, einen verzögernden Einfluss auf die Reaktion auszuüben, wodurch die beobachtete Abnahme des k_2-Wertes verursacht würde. Man darf aber natürlich die Annahme einer derartigen Beeinflussung nicht machen, ohne sie einer strengen experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Zu diesem Zwecke wurden Versuche angestellt, in welchen man eine gewisse Menge von Bromwasserstoff von Anfang an dem Reaktionsgemisch zusetzte, um seinen Einfluss zu studieren.

Die damit verbundenen Schwierigkeiten, den Bromwasserstoff im Gaszustand in passenden Mengen einzufüllen, ohne die Konzentration des Wasserstoffes zu sehr zu beschränken, liessen es zweckmässiger erscheinen, den Bromwasserstoff in flüssigem Zustande einzuführen, auf ähnliche Weise, wie es bei dem Brom in der zweiten Füllungsmethode gemacht wurde. Um die für Brom schon beschriebenen kleinen Röhrchen mit flüssigem Bromwasserstoff zu füllen, brachte ich dieselben in Form von nach unten gerichteten *T*-Röhren an ein System von Glasröhren an, welches auf der einen Seite mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden war. Auf der anderen Seite befand sich ein durch einen Hahn und ein Rohr mit Phosphorpentoxid abgeschlossenes, mit stark rauchender Bromwasserstofflösung gefülltes Gefäss. Zunächst wurde das System luftleer gepumpt und dann der Hahn geöffnet, wodurch sich das Ganze mit trockenem Bromwasserstoffgas füllte. Nun umgab man die kleinen Röhrchen, worin sich der Bromwasserstoff kondensieren sollte, mit einem Alkoholkohlensäurebrei und liess die Kondensation vor sich gehen, bis — nach dem Augenschein ge-

schätzt — die gewünschten Quantitäten erhalten wurden. Man schmolz dann die Röhrchen an einer dicht über der Kältemischung eng ausgezogenen Stelle ab und brachte sie wie gewöhnlich in die Reaktionskugeln hinein, die nachher mit Brom und Wasserstoff nach der zweiten Methode gefüllt wurden.[1])

Um den Reinheitsgrad des Bromwasserstoffes zu prüfen, machte ich bei einem Röhrchen zwei Bestimmungen, einmal durch direktes Wägen des Röhrchens mit Bromwasserstoff und später leer, und zweitens titrierte ich die Bromwasserstoffmenge wie gewöhnlich. Die Ergebnisse waren folgende:

HBr nach Gewicht 0,0803 gm.
HBr nach Titration 0,0801 gm.

Man sieht daraus, dass die Flüssigkeit wirklich ein sehr reiner Bromwasserstoff war und nicht etwa eine Wasserlösung von *HBr*. Die Resultate der Versuche über die hemmende Wirkung dieses Bromwasserstoffs finden sich in Tabelle VII.

Tabelle VII.

$t = 25$ Minuten.

Versuch No.	a	b	HBr (im Anfang)	x
1	0,450	0,450	0,0	0,1194
2	„	„	0,0	0,1191
3	„	„	0,920	0,1068
4	„	„	1,250	0,0916
5	„	„	1,692	0,0806
6	„	„	1,932	0,0924.

Man bemerkt eine Abnahme des Wertes von x mit zunehmender *HBr*-Konzentration, woraus sich erkennen lässt,

[1]) Nach der Auseinanderschmelzung der Reaktionskugeln wurden diese auf -78° gebracht, ehe man die *HBr*-Röhrchen durch Erschüttern zerbrach. Dies geschah, um die Gefahr einer Explosion zu vermeiden, die wegen des in den Röhrchen herrschenden hohen Druckes die ganze Reaktionskugel hätte zerbrechen können.

dass die Gegenwart von Bromwasserstoff die Reaktion verzögert, und zwar etwa seiner Konzentration proportional, was die Resultate in allen Fällen bestätigen ausser Versuch Nr. 6, dessen Abweichung man einem Versuchsfehler wird zuschreiben dürfen. Die Versuche liefern einen klaren Beweis für die durch Bromwasserstoff bewirkte Verzögerung, wegen der Art der Manipulation war aber nicht daran zu denken, auf diese Weise eine genaue Messung des Einflusses zu erzielen oder die Frage zu entscheiden, worin er eigentlich besteht. Dazu bedarf man einer Methode, wonach sich die zugegebene Bromwasserstoffmenge genauer regulieren lässt, um ein systematisches Studium unternehmen zu können. Zu diesem Zwecke hatte ich Versuchsreihen geplant, welche die folgenden Konzentrationen von Brom und Wasserstoff besitzen sollten:

	a	*b*
1)	0,9000	0,9000
2)	0,6750	0,6750
3)	0,4500	0,4500
4)	0,2250	0,2250.

Wenn nun die erste Reaktion ein Viertel ihres Ganges zurückgelegt hat, haben Brom und Wasserstoff dieselben Konzentrationen erreicht, welche sie im Anfang der zweiten Reaktion besitzen, und ebenso hat bei 50prozentigem Umsatz die erste Reaktion die dritte eingeholt usw. Wenn nun unsere schon gemachte Beobachtung richtig ist, muss die Reaktion, worin sich Bromwasserstoff schon gebildet hat, einen langsameren Lauf haben, als die entsprechende Reaktion, wo kein Bromwasserstoff vorhanden ist. Nach einem missglückten Versuch mittels der ersten Füllungsmethode gelang es, nach der zweiten Methode eine solche Serie von Kugeln zu bekommen.

Durch Darstellung der Resultate dieser Versuche in einer Kurve werden die Ergebnisse übersichtlicher (siehe Fig. 2 am Ende der Dissert.). Die Art der Darstellung dieser Kurven ist folgende: Die Zeiten t in Minuten werden als Abscissen gezeichnet und die Bromwasserstoffmengen x

als Ordinaten. Kurve Nr. 1 stellt den Verlauf der ursprünglichen Reaktion dar, wo im Anfang $a = b = 0{,}9000$. Nach 19 Minuten sind die Brom- und Wasserstoffkonzentrationen auf den Wert 0,6750 gesunken, mit welchen die von Kurve Nr. 2 dargestellte Reaktion anfängt. Wenn man nun diesen Punkt a, wo $t = 19$ Minuten und $x = 0{,}2250$, als Anfangspunkt für Kurve Nr. 2 $(a = b = 0{,}6750)$ benutzt, bekommt man den gewünschten Vergleich zwischen dem Reaktionsverlauf in beiden Fällen in sehr übersichtlicher Weise. In ganz ähnlicher Weise wählt man als Anfangspunkt für Kurve Nr. 3 den Punkt, wo die zweite Reaktion die dritte einholt, usw. Man sieht aus der Kurve sehr deutlich, wie der gebildete Bromwasserstoff den Verlauf der Reaktion immer mehr und mehr verzögert. Wenn man eine Methode hätte, um den Bromwasserstoff sofort nach seiner Bildung aus dem Reaktionsraum zu entfernen, könnte man erst die ideale Bahn der Reaktion darstellen. Dies lässt sich nicht praktisch ausführen, aber auf theoretischem Wege kommt man demselben näher unter der Annahme, dass die beobachtete Abnahme des k_2-Wertes wirklich der durch Bromwasserstoff bewirkten Verzögerung entspricht. In dem Falle würde der im Anfang gefundene Wert für k_2 (0,170) während des ganzen Reaktionsverlaufs richtig bleiben, und durch umgekehrte Rechnung nach Gleichung (2) kann man für irgend eine Zeit t das entsprechende x finden. Aus den so gewonnenen Werten wurde Kurve 5, Figur 2, dargestellt, die also den von Bromwasserstoff unbeeinflussten Verlauf der Reaktion zeigt. Man sieht, dass Kurve 5 am Ende einer etwas grösseren Geschwindigkeit entspricht, als die experimentelle Kurve 4 wirklich darstellt. Man darf aber deswegen nicht annehmen, dass der Betrag der Verzögerung nicht ausreichend ist, um die ganze Abnahme von k_2 zu erklären, weil es weiter zu beachten ist, dass die Reaktionen, während sie die Strecken OA, AB und BC zurücklegt, nur im Anfang von dem verzögernden Einfluss frei sind und am Ende schon eine nicht unerhebliche Verzögerung erfahren haben, so dass man die Punkte A,

B und C alle nach links verschieben müsste, um ihnen die Stelle zu geben, die sie nach einer wirklich bromwasserstofffreien Reaktion annehmen würden, und zwar C mehr als B und B mehr als A, wie nachher zu zeigen ist. Wenn man nun dies in Betracht zieht, ist es klar, dass die theoretische Kurve mit den experimentellen in befriedigender Übereinstimmung ist.

Um der Messung der Verzögerung einen definitiven Ausdruck zu geben und eine kinetische Formel für die Reaktion zu finden, hat es sich als praktischer erwiesen, nicht direkt von den aus den Resultaten dargestellten Kurven auszugehen, sondern passende x- und t-Werte in Berechnung zu ziehen, welche man von den Kurven abliest. Als solche habe ich, wie man in Tabelle VIII findet, diejenigen gewählt, bei denen $\frac{x}{b}$ ganz gleiche Werte bei den verschiedenen Versuchen haben (mit anderen Worten bei gewissen gleichprozentigen Umsätzen) und nach der Gleichung der anderthalbten Ordnung ausgerechnet. In Tabelle VIII findet man eine Zusammenstellung von den aus der Kurve ermittelten Daten und von den dafür nach Gleichung (2) (S. 28) berechneten k_2-Werten. k'_2 hat wieder die alte Bedeutung, dass die Rechnung von Punkt zu Punkt, statt von Anfang an geführt ist.

Tabelle VIII.

$\frac{x}{b}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{2}{9}$	$\frac{3}{9}$	$\frac{4}{9}$	$\frac{5}{9}$	$\frac{6}{9}$	$\frac{7}{9}$	$\frac{8}{9}$
	Aus Kurve Nr. 1.			$a = 0{,}900.$		$b = 0{,}900.$		
x	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500	0,600	0,700	0,800
t	7	16,5	29	45	68	104	172	416
k_2	0,0183	0,0171	0,0163	0,0160	0,0155	0,0148	0,0137	0,0101
k'_2	0,0183	0,0162	0,0154	0,0155	0,0144	0,0136	0,0121	0,0076
	Aus Kurve Nr. 2.			$a = 0{,}675.$		$b = 0{,}675.$		
x	0,075	0,150	0,225	0,300	0,375	0,450	0,525	0,600
t	8,5	19,5	32,5	51	78,5	130	202	473
k_2	0,0174	0,0167	0,0170	0,0163	0,0155	0,0137	0,0135	0,0103
k'_2	0,0174	0,0162	0,0170	0,0155	0,0140	0,0110	0,0130	0,0080

(Fortsetzung von Tabelle VIII.)

Aus Kurve Nr. 3. $a = 0{,}450$. $b = 0{,}450$.

x	0,050	0,100	0,150	0,200	0,250	0,300	0,350	0,400
t	10,5	24,3	42,0	64,5	99,0	159	264	536
k_2	0,0173	0,0167	0,0160	0,0158	0,0151	0,0137	0,0127	0,0111
k'_2	0,0173	0,0158	0,0154	0,0154	0,0137	0,0100	0,0111	0,0096

Aus Kurve Nr. 4. $a = 0{,}225$. $b = 0{,}225$.

x	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,175
t	14,5	35,5	61	94,5	141	228	360
k_2	0,0178	0,0159	0,0155	0,0152	0,0147	0,0139	0,0131
k'_2	0,0178	0,0147	0,0149	0,0148	0,0141	0,0125	0,0120.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass in allen vier Fällen, trotz der Verschiedenheit der Konzentrationen der reagierenden Gase, die Abnahme des k_2-Wertes bei gleichen $\frac{x}{b}$-Werten annähernd die gleiche ist; und ferner erkennt man, dass die Abnahme innerhalb der Reihen nicht gleichmässig ist, sondern gegen Ende der Reaktion viel schneller stattfindet. Die Bedeutung dieses Umstandes ist, dass die Verzögerung nicht einfach der vorhandenen Bromwasserstoffmenge proportional ist, sondern auch von der Konzentration der reagierenden Gase in irgend einer verwickelten Weise abhängig ist. Zwar war es schon von einer Betrachtung der Kurven gewissermassen zu ersehen, dass dieselbe Menge von Bromwasserstoff diejenige Reaktion am stärksten verzögerte, in welcher die Konzentration der reagierenden Gase am kleinsten war. Dies ist nun vollständig im Einklang mit der eben gemachten Beobachtung, betreffs der k_2-Abnahme, und deutet darauf hin, dass die Verzögerung durch ein Verhältnis wie $\frac{C_{2HBr}}{C_{Br_2}}$ oder $\frac{C_{2HBr}}{C_{H_2}}$, nach der früheren Bezeichnungsweise $\frac{x}{b-x}$ oder $\frac{x}{a-x}$ auszudrücken ist. Welcher von diesen Ausdrücken am besten passt, ist aus den obigen Versuchen nicht zu erkennen, weil

$a - x$ und $b - x$ in denselben einander stets gleich bleiben. Zur Entscheidung dieser Frage kommt man durch Betrachtung von Versuchen, wo a und b in ungleichen Mengen vorhanden sind. Für die tatsächlich befolgte Methode war aber erst eine kinetische Gleichung zu finden, die für die Versuche, wo $a = b$ war, passte, und durch ihre Anwendung auf anderen Versuchsreihen die Sache zu entscheiden. Diese kinetische Gleichung wollen wir jetzt ableiten:

Ableitung der kinetischen Gleichung.

Wir haben schon gesehen, dass die folgende Gleichung der anderthalbten Ordnung für sämtliche Versuchsreihen im Anfang der Reaktion passt:

$$dx/dt = k_2 (a - x) (b - x)^{1/2}. \qquad (2)$$

Ferner haben wir eben gefunden, dass die durch Bromwasserstoff verursachte Verzögerung dem Ausdruck $\frac{x}{b - x}$ oder einem ähnlichen proportional ist. Wie bringt man nun dieses Verhältnis in Gleichung (2) zum Ausdruck, so dass die erhaltene Formel den Tatsachen entspricht? Es ist klar, dass es so geschehen muss, dass der Wert für dx/dt, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit, wirklich kleiner wird. Dies erreicht man allgemein durch Kombination in Form von einer Differenz oder einem Quotienten. Im ersten Falle würde man schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x) (b - x)^{1/2} - k \frac{x}{b - x}.$$

Nach dieser Gleichung aber muss ein Punkt im Laufe der Reaktion erreicht werden, wo das zweite Glied gleich dem ersten wird, und $dx/dt = 0$, d. h. die Reaktion hört auf, oder ein Gleichgewichtszustand tritt ein, ehe Brom und Wasserstoff vollständig verbraucht sind. Und da das zweite Glied einen nicht unbeträchtlichen Wert besitzen muss, um der beobachteten Verzögerung zu entsprechen, würde

dieses Gleichgewicht in einem verhältnismässig frühen Stadium erreicht. Dies widerspricht den Tatsachen, weil, wie es nachher gezeigt wird, die Reaktion bei den Versuchstemperaturen überhaupt kein messbares Gleichgewicht erreicht. In anderen Worten: Bromwasserstoff ist imstande, nur die Geschwindigkeit dieser Reaktion zu beeinflussen, nicht aber das erreichte Gleichgewicht. Deshalb muss man die obige Gleichung aufgeben.

Zweitens kommt man dazu, eine Quotientformel zu probieren, welche man folgenderweise schreiben könnte:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)\,(b-x)^{1/2}}{k\,\frac{x}{b-x}}.$$

Diese bietet aber folgende Schwierigkeit dar: wenn $x = 0$, d. h. am Anfang der Reaktion, wird der Nenner auch gleich null und $dx\,dt = \infty$; d. h. die Reaktion verläuft im Anfang mit unendlich grosser Geschwindigkeit. Daraus erkennt man, dass der Nenner ein zu empfindlicher Faktor wird, um den Versuchsergebnissen zu entsprechen. Wenn man aber die Gleichung folgenderweise schreibt:

$$\frac{dx}{dt} = k_3 \frac{(a-x)\,(b-x)^{1/2}}{m + \frac{x}{b-x}}, \qquad (3)$$

worin m eine aus den Versuchen zu ermittelnde Konstante ist, vermeidet man diese Schwierigkeit.

Ich habe zuerst diese Gleichung in ihrer differentialen Form probiert, durch Umrechnen der schon berechneten k_2-Werte aus Gleichung (2)[1]), und habe 5 als den besten Wert für m gefunden. Durch Versuche in einer möglichst grossen Anzahl von Fällen, wo $a > b$, $a = b$, $a < b$, habe ich mich überzeugt, dass die Gleichung in dieser Form annehmbar ist, und habe dann die Integration in folgender Weise aufgeführt:

[1]) Für eine derartige Berechnung braucht man die „von Punkt zu Punkt" berechneten Werte für k_2, weil letzteres einen „Gang" zeigt.

Für den Fall, dass

1) $a = b$, schreibt man die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_3 \frac{(b-x)^{3/2}}{m + \frac{x}{b-x}}$$

$$\int \frac{m\,dx}{(b-x)^{3/2}} + \int \frac{x\,dx}{(b-x)^{5/2}} = \int k_3\,dt.$$

Setzt man $y^2 = b - x$, so wird $x = b - y^2$, $dx = -2y\,dy$.

Setzt man diese Werte in obiger Gleichung ein,

$$\int \frac{-2m\,dy}{y^2} + \int \frac{-2y(b-y^2)\,dy}{y^5} = \int k_3\,dt.$$

$$\frac{2(m-1)}{\sqrt{b-x}} + \frac{2b}{3(b-x)^{3/2}} = k_3 t + \text{Konst.}$$

Wenn $x = 0$, $t = 0$,

$$\text{Konst.} = \frac{2(m-1)}{\sqrt{b}} + \frac{2}{3\sqrt{b}}.$$

Schliesslich ergibt sich:

$$k_3 = \frac{2}{t}\left(\frac{m-1}{\sqrt{b-x}} + \frac{b}{3(b-x)^{3/2}} - \frac{m-2/3}{\sqrt{b}}\right).$$

2) Wo a nicht gleich b ist:

$$\frac{dx}{dt} = k_3 \frac{(a-x)(b-x)^{1/2}}{m + \frac{x}{b-x}}$$

$$\int \frac{m\,dx}{(a-x)(b-x)^{1/2}} + \int \frac{x\,dx}{(a-x)(b-x)^{3/2}} = k_3\,dt.$$

Wenn $y^2 = b - x$,

$$\int \frac{-2m\,dy}{y^2 + a - b} + \int \frac{-2(b - y^2)\,dy}{y^2(y^2 + a - b)} = \int k_3\,dt$$

$$\int \frac{-2m\,dy}{y^2 + a - b} + \int \frac{-2b\,dy}{y^2(y^2 + a - b)} + \int \frac{2\,dy}{y^2 + a - b} = \int k_3\,dt$$

$$\int \frac{2\left[\frac{b}{a-b} - (m-1)\right]dy}{y^2 + a - b} - \frac{2b}{a-b}\int \frac{dy}{y^2} = \int k_3\,dt \qquad (A)$$

(a) $a > b$:

$$\int \frac{dy}{y^2 + a - b} = \frac{1}{\sqrt{a-b}}\,arc\ tan\,\frac{y}{\sqrt{a-b}} + \text{Konst.}$$

Setzt man diesen Wert in (A) ein

$$\frac{2}{\sqrt{a-b}}\left[\frac{b}{a-b} - (m-1)\right] arc\ tan\,\frac{\sqrt{b-x}}{\sqrt{a-b}} + \frac{2b}{(a-b)\sqrt{b-x}} = k_3\,t + \text{Konst.} \qquad (B)$$

Wenn $x = 0$, $t = 0$,

$$\text{Konst.} = \frac{2}{\sqrt{a-b}}\left(\frac{b}{a-b} - (m-1)\right) arc\ tan\,\frac{\sqrt{b}}{\sqrt{a-b}} + \frac{2\sqrt{b}}{a-b}$$

$$k_3 = \frac{2}{t}\left[\left\{\frac{1}{\sqrt{a-b}}\left(\frac{b}{a-b} - (m-1)\right)\right\}\left\{arc\ tan\,\frac{\sqrt{b-x}}{\sqrt{a-b}} - arc\ tan\,\frac{\sqrt{b}}{\sqrt{a-b}}\right\} + \frac{1}{a-b}\left(\frac{b}{\sqrt{b-x}} + b\right)\right].$$

Schliesslich schreibt man:

$$k_3 = \frac{2}{t}\left[\left\{\frac{1}{\sqrt{a-b}}\left(m - 1 - \frac{b}{a-b}\right) arc\ tan\,\frac{(\sqrt{b} - \sqrt{b-x})(\sqrt{a-b})}{a - b + \sqrt{b}\sqrt{b-x}}\right\} + \frac{1}{\sqrt{a-b}}\left(\frac{b}{\sqrt{b-x}} - \sqrt{b}\right)\right]$$

(5) $b > a$

$$\int \frac{dy}{y^2 - (b-a)} = \frac{1}{2\sqrt{b-a}} ln \frac{y - \sqrt{b-a}}{y + \sqrt{b-a}} + \text{Konst.}$$

In (A)

$$\frac{\frac{b}{b-a} + m - 1}{b-a} ln \frac{\sqrt{b-x} - \sqrt{b-a}}{\sqrt{b-x} + \sqrt{b-a}} - \frac{2b}{(b-a)\sqrt{b-x}} = k_3 t + \text{Konst.}$$

Nach Bestimmung der Konstanten:

$$k_3 = \frac{1}{t}\left[\left\{\frac{m - 1 - \frac{b}{b-a}}{\sqrt{b-a}}\right\} ln \frac{\sqrt{b-x} - \sqrt{b-a}}{\sqrt{b-x} + \sqrt{b-a}} - ln \frac{\sqrt{b} - \sqrt{b-a}}{\sqrt{b} + \sqrt{b-a}} - \frac{2b}{b-a}\left(\frac{1}{\sqrt{b-x}} - \frac{1}{\sqrt{b}}\right)\right].$$

Schliesslich schreibt man:

$$k_3 = \frac{1}{t}\left[\frac{m - 1 - \frac{b}{b-a}}{\sqrt{b-a}} ln \frac{(\sqrt{b-x} - \sqrt{b-a})(\sqrt{b} - \sqrt{b-a})}{(\sqrt{b-x} + \sqrt{b-a})(\sqrt{b} + \sqrt{b-a})} - \frac{2b}{b-a}\left(\frac{1}{\sqrt{b-x}} - \frac{1}{\sqrt{b}}\right)\right].$$

In Tabelle IX findet man eine Zusammenstellung von sämtlichen Versuchsreihen, deren Daten sich teilweise in früheren Tabellen finden, nach dieser Gleichung (3) berechnet.

Tabelle IX.

A. Bei Temperatur 301°,3.

Versuch 1 (Tab. III, S. 27). $a = 0{,}5637$. $b = 0{,}2947$.			Versuch 2 (ebenda). $a = 0{,}2881$. $b = 0{,}1517$.		
t	x	k_3	t	x	k_3
14,5	0,0669	0,088	19.5	0,0322	0,085
24,5	0,0985	0,083	34,5	0,0527	0,088

(Fortsetzung von Tabelle IX.)

t	x	k_3	t	x	k_3
34,5	0,1262	0,083	54,5	0,0714	0,084
49,5	0,1644	0,086	79,5	0,0912	0,086
79,5	0,2093	0,085	99,5	0,1040	0,088
99,5	0,2306	0,086	124,5	0,1142	0,088
124,5	0,2502	0,088	149,5	0,1217	0,087
149,5	0,2619	0,086	174,5	0,1295	0,091
Mittel **0,0845.**			Mittel **0,0871.**		

Versuch 3 (ebenda).

$a = 0{,}3103.$ $b = 0{,}5064.$

15	0,0492	0,084
35	0,1031	0,088
55	0,1406	0,087
80	0,1752	0,086
102	0,1963	0,084
125	0,2179	0,086
155	0,2360	0,083
196	0,2533	0,083

Mittel **0,0851.**

Versuch 4 (ebenda).

$a = 0{,}1552.$ $b = 0{,}2554.$

15	0,0190	0,089
35,3	0,0383	0,084
55	0,0543	0,085
80	0,0706	0,085
100	0,0806	0,084
140	0,0980	0,086
200	0,1134	0,083
250	0,1233	0,084

Mittel **0,0850.**

Versuch 11.

$a = 0{,}9000.$ $b = 0{,}9000.$

25	0,2728	0,087
50	0,4289	0,087
75	0,5266	0,088
110	0,6113	0,087
165	0,6953	0,091
250	0,7508	0,088
400	0,7943	0,082
600	0,8318	0,092

Mittel **0,0877.**

Versuch 12.

$a = 0{,}6750.$ $b = 0{,}6750.$

15	0,1228	0,088
32	0,2134	0,083
55	0,3125	0,087
80	0,3792	0,087
120	0,4504	0,089
180	0,5106	0,088
270	0,5601	0,091
400	0,5893	0,087
570	0,6122	0,087

Mittel **0,0873.**

Versuch 13.

$a = 0{,}4500$. $b = 0{,}4500$.

t	x	k_3
15	0,0670	0,085
25	0,1028	0,085
40	0,1419	0,081
65	0,2006	0,085
100	0,2508	0,084
150	0,2944	0,082
280	0,3558	0,085
467	0,3894	0,085

Mittel **0,0840**.

Versuch 14.

$a = 0{,}2250$. $b = 0{,}2250$.

t	x	k_3
20	0,0352	0,086
60	0,0827	0,084
90	0,1092	0,087
128	0,1283	0,082
180	0,1498	0,082
300	0,1772	0,081
420	0,1945	0,086

Mittel **0,0842**.

Aus sämtlichen Versuchen bei 301°,3, Mittel **0,0856**.

B. Bei Temperatur 277°,5.

Versuch 15.

$a = 0{,}5637$. $b = 0{,}2947$.

120	0,0953	0,0163
240	0,1538	0,0160
360	0,1936	0,0160
480	0,2210	0,0160
660	0,2460	0,0158
900	0,2679	0,0166
1200	0,2797	0,0169
1440	0,2852	0,0176

Mittel **0,0164**.

Versuch 16.

$a = 0{,}2881$. $b = 0{,}1517$.

120	0,0359	0,0156
240	0,0632	0,0161
360	0,0811	0,0156
480	0,0957	0,0156
840	0,1227	0,0158
1020	0,1308	0,0164
1320	0,1389	0,0167
1680	0,1442	0,0173

Mittel **0,0161**.

Versuch 17.

$a = 0{,}3103$. $b = 0{,}5064$.

110	0,0612	0,0148
240	0,1283	0,0174
360	0,1588	0,0161
530	0,1927	0,0156
900	0,2401	0,0154
1080	0,2478	0,0140
1320	0,2683	0,0153
1680	0,2844	0,0156

Mittel **0,0155**.

Versuch 18.

$a = 0{,}1552$. $b = 0{,}2554$.

110	0,0236	0,0154
360	0,0628	0,0159
530	0,0796	0,0155
900	0,1057	0,0157
1270	0,1215	0,0158
1680	0,1319	0,0158
2170	0,1386	0,0148

Mittel **0,0155**.

Aus sämtlichen Versuchen bei 277°,5, Mittel **0,0159**.

C. Bei Temperatur 251°,4.

Versuch 19.

$a = 0{,}5637$. $b = 0{,}2947$.

t	x	k_3
150	0,0230	0,0026
300	0,0418	0,0025
600	0,0831	0,0027
900	0,1076	0,0025
1200	0,1353	0,0028
1500	0,1605	0,0027
1800	0,1773	0,0026
2700	0,2181	0,0028
3600	0,2437	0,0028

Mittel **0,00266**.

Versuch 20.

$a = 0{,}2881$. $b = 0{,}1517$.

t	x	k_3
310	0,0176	0,0027
595	0,0298	0,0028
895	0,0416	0,0027
1195	0,0545	0,0026
1675	0,0694	0,0026
3600	0,1082	0,0026
4500	0,1165	0,0026

Mittel **0,00266**.

Versuch 21.

$a = 0{,}3103$. $b = 0{,}5064$.

583	0,0613	0,0028
900	0,0832	0,0026
1320	0,1188	0,0028
2040	0,1472	0,0025
2940	0,1754	0,0024
3960	0,2103	0,0024
6000	0,2475	0,0025

Mittel **0,00260**.

Versuch 22.

$a = 0{,}1552$. $b = 0{,}2554$.

735,5	0,0270	0,0030
1320	0,0406	0,0025
2010	0,0567	0,0022
2940	0,0681	0,0022
4200	0,0905	0,0024
6000	0,1077	0,0025
9000	0,1252	0,0025
12000	0,1355	0,0025

Mittel **0,00248**.

Aus sämtlichen Versuchen bei 251°,4, Mittel **0,00260**.

D. Bei Temperatur 225°,7.

Versuch 23. $a = 0{,}5637$. $b = 0{,}2947$.

t	x	k_3
840	0,0160	0,00032
1500	0,0273	0,00031
2280	0,0408	0,00032
3000	0,0516	0,00031
3720	0,0635	0,00032
4500	0,0732	0,00032
6600	0,1025	0,00032
9000	0,1404	0,00037

Mittel **0,000324**.

In den sämtlichen Versuchen wurde 5,00 als Wert für die Konstante m benutzt. Die Übereinstimmung der Resultate muss man als sehr befriedigend ansehen. Die Gleichung (3) ist natürlich eine rein empirische, ohne jede theoretische Vorstellung abgeleitete. Es ist aber interessant, zu versuchen, ob wir dieser empirischen Gleichung eine theoretische Bedeutung unterlegen können; und ich möchte diesen Versuch in zwei Richtungen unternehmen: 1. die Bedeutung der halben Potenz für die Bromkonzentration und 2. die Diskussion der Verzögerung durch Bromwasserstoff.

Diskussion der Resultate.

1. Bedeutung der halben Potenz für die Bromkonzentration.

Das Auftreten von Bruchteilpotenzen in kinetischen Formeln ist schon oft beobachtet worden, wovon eine Arbeit von Ewan[1]) über „die Geschwindigkeit der Oxydation von Schwefel, Phosphor und Aldehyd“ ein gutes Beispiel liefert. Ewan fand, dass er die Sauerstoffkonzentration mit der halben Potenz in die kinetische Gleichung setzen musste, um eine Übereinstimmung mit den Experimenten zu erhalten. Aus dieser Tatsache zog er den Schluss, dass es die Sauerstoffatome sind, die in Reaktion treten, statt der Molekeln. Es muss in diesem Falle die Quadratwurzel aus der Sauerstoffkonzentration das Massgebende für die Wirkung des letzteren sein, weil ja die Konzentration der Atome der halben Potenz der Gesamtkonzentration proportional ist, wie aus den folgenden Gleichungen klar wird:

$$O_2 \rightleftarrows 2\,O$$

$$C_O = K \sqrt{C_{O_2}}$$

Später hat Bodenstein[2]) im Gebiet der homogenen Gasreaktionen das gleiche Verhältnis bei der Bildung von

[1]) Ewan, Ztschr. f. phys. Chem. **16**, 315.

[2]) Bodenstein, Ztschr. f. phys. Chem. **29**, 315.

Schwefelwasserstoff aus den Elementen gefunden, indem die Resultate eine Gleichung lieferten, worin die Schwefelkonzentration in der halben Potenz vorkam. Und wir haben wieder in der Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen ganz das gleiche für Brom. Die Gleichungen lassen sich in ähnlicher Weise schreiben:

$$Br_2 = 2\,Br$$

$$C_{Br_2} = C_{\text{Bromgesamt}} - C_{Br}$$

Weil aber C_{Br} sehr klein ist, kann man die Konzentration der Brommoleküle (C_{Br_2}) direkt gleich der des Gesamtbrom $(C_{\text{Bromgesamt}})$ setzen und schreiben:

$$C_{Br} = k\sqrt{C_{\text{Bromgesamt}}}$$

Die Annahmen, dass es die Bromatome sind, die in Reaktion mit Wasserstoff treten, ist in diesem Falle natürlich ebensowenig experimentell nachweisbar als in den zwei schon besprochenen. Unter der Annahme würde man sich den zeitverbrauchenden Vorgang folgendermassen vorstellen:

$$H_2 + Br = H_2\,Br.$$

Das angenommene Zwischenprodukt $H_2\,Br$ würde dann mit einer praktisch unendlich grossen Geschwindigkeit zerfallen, ohne sich nachweisen zu lassen. Auf welchem Wege dieser Zerfall stattfindet, ist auch nicht festzustellen, aber die einfachste Annahme wäre folgende:

$$H_2\,Br \rightarrow HBr + H$$
$$H + H \rightarrow H_2,$$

da es schon üblich ist, anzunehmen, dass sich das Gleichgewicht zwischen den Molekeln und Atomen sofort einstellt. Zu irgendwelchen neuen durch das Experiment zu prüfenden Schlüssen führt diese Überlegung nicht, und so fehlt es vorläufig an exakten Kriterien für ihre Berechtigung. Immerhin ist es eine interessante Beobachtung, dass es in allen drei besprochenen Reaktionen, der

Oxydation von Schwefel, Phosphor und Aldehyd, der Bildung von Schwefelwasserstoff und der Bildung von Bromwasserstoff stets das negative Element ist, das in der Bruchpotenz vorkommt.

2. Die Verzögerung durch Bromwasserstoff.

Als das Massgebende für die Verzögerung der Reaktion durch Bromwasserstoff hat man in Gleichung (3) den Ausdruck $\frac{x}{b-x}$ benutzt. Dieser Ausdruck wurde aber von einer Betrachtung von Versuchsreihen abgeleitet, wo es nicht zu unterscheiden war, ob an seiner Stelle nicht der analoge Bruch $\frac{x}{a-x}$ hätte ebensogut verwendet werden können. Die Aufnahme des ersteren war nicht eine willkürliche, sondern Gleichung (3) wurde noch in differentialer Form bei verschiedenen Reihen, wo $a > b$ und $a < b$ probiert, um zu prüfen, ob der Ausdruck $\frac{x}{a-x}$ den Tatsachen auch entsprechen könnte. Es wurde gefunden, dass dies keineswegs der Fall war. Eine ausführliche Angabe der Resultate wäre hier zu umständlich, aber die Tatsache lässt sich aus einer Betrachtung der zwei folgenden nach Gleichung (2) berechneten Versuchsreihen leicht erkennen.

Tabelle X.

Temperatur 301°,3.

Versuch 7. $a = 0{,}5637$. $b = 0{,}2947$.

t	14,5	24,5	34,5	49,5	79,5	99,5	124,5	149,5
x	0,0669	0,0985	0,1262	0,1644	0,2093	0,2306	0,2502	0,2619
$\frac{x}{a-x}$	0,1347	0,2116	0,2892	0,4117	0,5905	0,6624	0,7980	0,8678
$\frac{x}{b-x}$	0,2937	0,5026	0,7487	1,262	2,450	3,442	5,620	7,525
k_2	0,0170	0,0160	0,0155	0,0156	0,0143	0,0137	0,0130	0,0119

(Fortsetzung von Tabelle X.)

Versuch 3. $a = 0{,}3103$. $b = 0{,}5064$.

t	35	55	80	102	125	155	196
x	0,1031	0,1406	0,1752	0,1963	0,2179	0,2360	0,2533
$\frac{x}{a-x}$	0,4975	0,8283	1,297	1,722	2,358	3,177	4,443
$\frac{x}{b-x}$	0,2557	0,3842	0,5289	0,6331	0,7553	0,8728	1,008
k_2	0,0172	0,0168	0,0164	0,0158	0,0160	0,0157	0,0149.

Es ist nun aus Tabelle X zu ersehen, dass die Abnahme des k_2-Wertes in Versuch 7 viel weitgehender ist als in Versuch 3. trotzdem der prozentige Umsatz in beiden Fällen ungefähr der gleiche ist. In Übereinstimmung damit ist die Zunahme des $\frac{x}{b-x}$, also des Verzögerungsfaktors in Versuch 7 grösser als in Versuch 3, dagegen liegen aber umgekehrte Verhältnisse vor für $\frac{x}{a-x}$, welche in Widerspruch mit den Tatsachen stehen.

Man kann es daher als festgestellt ansehen, dass die durch Bromwasserstoff hervorgerufene Verzögerung ein auf Brom spezifisch ausgeübter Einfluss ist. Worin besteht aber dieser Einfluss? Man kann seine Ursache erst unter chemischen Gründen suchen, d. h. auf dem gewöhnlichen Wege, durch Annahme irgendwelcher Verbindungen. In diesem Falle würde das heissen, dass Bromwasserstoff imstande sei, Brom aus dem Feld der chemischen Aktivität zu entfernen durch Bildung einer Verbindung mit demselben. Eine solche Annahme würde eine Analogie darstellen zu den in Lösung wohlbekannten Verbindungen HBr_3 und HI_3, bezw. den Ionen Br'_3 und I'_3. Eine solche Verbindung, die aus $HBr + Br_x$ besteht, müsste Änderungen in der Dampfdichte der Gasmischung verursachen. Zwar wurde bei gewöhnlicher Temperatur beim Aufmachen der Kugeln keine Beobachtung gemacht, die eine Abnormität in dem Dampfdruck bedeuten würde, aber bei der Ver-

suchstemperatur 300° könnten die Verhältnisse die Bildung einer derartigen Verbindung begünstigen, deshalb wurde der folgende Versuch angestellt, um zu prüfen, ob die Dampfdichte der Gasmischung die normale ist. In eine Reaktionskugel wurden Wasserstoff und ein Überschuss von Brom eingefüllt, so dass nach vollständiger Verbindung, die durch Erhitzen auf 444° erzielt wurde, Brom und Bromwasserstoff in ungefähr dem Verhältnis $HBr + Br_2$ vorhanden waren. Diese Kugel wurde dann auf 300° gebracht und die Kapillarspitze abgebrochen, so dass Ausgleich mit dem Atmosphärendruck stattfinden konnte. Die Kapillare wurde dann wieder zugeschmolzen und der Inhalt der Kugel und ihr Volum wie gewöhnlich bestimmt. Aus einer Kenntnis der Temperatur, Druck und Volum kann man nun die molekulare Konzentration von irgend einem Gas oder Gasmischung berechnen unter der Annahme, dass keine Abnormität in der Gasdichte vorhanden ist, d. h. dass die Gase dem Gasgesetz folgen. Eine derartige Berechnung wurde für die Bromwasserstoff-Mischung ausgeführt:

Temperatur 301°,1. Barometer 754,5 mm.
Dampfdichte für $HBr + Br$-Mischung berechnet: 0,4721 at.
„ „ „ „ gefunden: 0,4756 at.

Die Übereinstimmung mit dem chemisch bestimmten Mengen beweist, dass die Abweichung von einer normalen Dichte ungefähr an der Fehlergrenze liegt. Jedenfalls ist der Betrag der Abweichung (0,5%) nur ausreichend, um eine Verzögerung von ca. 0,4% (aus Gleichung (2) berechnet) zu erklären; die bei diesen Konzentrationen beobachtete Verzögerung beträgt aber ca. 10%. Aus diesen Versuchen ist es dann klar, dass die Vorstellung von einer Wegnahme des Broms durch Verbindung mit dem Bromwasserstoff nicht geeignet ist, die Verzögerung zu erklären.

Andererseits kann man versuchen, die Verzögerung aus physikalischen Gründen zu erklären. Man könnte sich leicht vorstellen, dass die durch Fortschreiten der Reaktion

hervorgebrachte Änderung des Gasmediums, worin die Reaktion stattfindet, einen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion ausüben könnte. Die bisher meist stillschweigend gemachte Annahme, dass eine Gasreaktion mit derselben Geschwindigkeit stattfindet, ob der Raum, worin sich die Reaktion vollzieht, ein leerer Raum oder ein mit sonst irgend einem fremden Gase gefüllter Raum sei, ist niemals einer sehr strengen Prüfung unterworfen worden. Cohen[1]) hat einmal bei der Zersetzung von Arsenwasserstoff in der Gegenwart von Wasserstoff und Stickstoff gearbeitet mit dem Ergebnis, dass die Geschwindigkeit durch die Gegenwart der Gase nicht geändert wurde. Dies genügt schon, zu zeigen, dass bloss die Druckvermehrung durch Gegenwart eines fremden Gases keine Geschwindigkeitsänderung hervorruft. Bei Gasen aber mit einer Dichte, die mehrfach grösser ist als die des Stickstoffes, könnten die Verhältnisse ganz anders liegen. Und es wäre dann möglich, dass diese Verzögerung nicht eine für Bromwasserstoff spezifische, sondern dass sie eine allgemeine rein physikalische Ursache hätte, und dass man die gleichen Ergebnisse für alle der Reaktion fremden, schweren Gase erwarten könnte. Unter einem fremden Gase ist dann ein solches zu verstehen, das mit Brom, Wasserstoff oder Bromwasserstoff unter den Versuchsbedingungen keine Verbindung bildet. Mit einem schweren Gase wird eins gemeint, das ein nicht unbeträchtliches Molekulargewicht besitzt. Substanzen zu finden, die den gestellten Bedingungen genügen, war keineswegs leicht. Man hat ein stark reduzierendes Mittel in Wasserstoff, ein oxydierendes und substituierendes in Brom und schliesslich in Bromwasserstoff eine starke Säure. Ich habe das ganze zugängliche chemische Material durchsucht, ohne eine Substanz, die ganz passend war, zu finden. Schliesslich habe ich Versuche mit Jod, Tetrachlorkohlenstoff und Wasserdampf unternommen, die in kleinen Röhrchen, wie das Brom selbst, in die Reaktions-

[1]) Cohen, Ztschr. f. phys. Chem. **25**, 483.

gefässe eingeführt wurden, um ihren Einfluss auf die Reaktion festzustellen. Die Versuche und ihre Ergebnisse werden jetzt vorgelegt.

Einfluss von fremden Gasen auf die Reaktion.

1. Jod.

Es mag überraschend erscheinen, dass man Jod als eine gegen Brom und Wasserstoff fremde Substanz ansehen darf, weil Jod mit jedem von den beiden leicht eine wohlbekannte Verbindung bildet. Aus den Messungen von Bodenstein[1]) wissen wir aber, dass bei 300° die Bildung von Jodwasserstoff so langsam vor sich geht, dass für eine kurze Zeit man den Betrag des Umsatzes als Null ansehen kann. Andererseits wird es in der Literatur behauptet, dass *BrI* bei höheren Temperaturen sehr unbeständig ist und schon bei seinem Siedepunkt (184°) stark zerfällt; man würde denken, dass bei 300° der Zerfall vollkommen wäre. Dies lässt sich nicht durch Dampfdichtebestimmung entscheiden, weil man aus folgender Gleichung erkennt, dass die Dichte der Mischung durch Bildung oder Zerlegung nicht geändert wird:

$$I_2 + Br_2 = 2\,BrI.$$

Durch diesen Umstand kommt eine Unsicherheit in der nachher vorgenommenen Interpretation der Resultate, die sich nicht vermeiden lässt.

In Tabelle XI findet man eine Zusammenstellung der Resultate. Unter Kolumne t' stehen die von einer Kurve[2]) abgelesenen Zeiten, die man bei der entsprechenden jodfreien Reaktion braucht, um das gleiche x zu erreichen. Das Verhältnis t/t' stellt dann die Verzögerung der Reaktion dar.

Tabelle XI.

Versuch I. $a = 0{,}481$. $b = 0{,}378$.

t	x	*Jod-Konz.*	t'	t/t'
100	0,0801	1,11	18,5	5,4
100	0,0957	1,01	24	4,2

[1]) Bodenstein, Ztschr. f. phys. Chem. **29**, 302.

[2]) Vgl. Versuche 5 und 6, Tabelle VI, S. 31.

(Fortsetzung von Tabelle XI.)

Versuch II. $a = 0{,}342$. $b = 0{,}268$.

t	x	*Jod-Konz.*	t'	t/t'
40	0,0261	1,03	8	5,0
95	0,0586	0,51	20	4,7
95	0,0411	1,14	13	7,4
95	0,0261	2,36	8	12.

Daraus ersieht man, dass Jod eine ausserordentlich grosse Verzögerung gegenüber der Bildung von Bromwasserstoff ausübt, und zwar etwa seiner Konzentration proportional.[1])

2. Einfluss von Tetrachlorkohlenstoff auf die Reaktion.

Um zu entscheiden, ob man Tetrachlorkohlenstoff als ein fremdes Gas betrachten darf, wurde 1 At. des CCl_4 mit 1 At. Wasserstoff 14 Stunden lang bei 300° erhitzt, in welcher Zeit nur 10% von dem CCl_4 in $CHCl_3$ und HCl umgewandelt wurde. Über die in Betracht kommende Zeitstrecke von 25 Minuten kann man dann CCl_4 als eine fremde Substanz bezeichnen. Die Resultate der Untersuchung waren folgende:

Tabelle XII.

$a = 0{,}450$. $b = 0{,}450$.

t	CCl_4	x
25	0	0,0982 0,0989
„	0,69	0,0986
„	0,64	0,0920
„	0,40	0,0974.

Man erkennt daraus keinen oder höchstens einen unbedeutend kleinen Einfluss von dem CCl_4 auf die Reaktion.

---

[1]) Es ist eine interessante Beobachtung, dass, wenn auch die hemmende Wirkung von Jod eine chemische sei, sie in der umgekehrten Richtung von der bei gewöhnlichen Temperaturen ist, wo man Jod als Überträger für Brom benutzt.

3. Einfluss von grösseren Mengen Wasserdampf.

Es wird nun interessant, zu zeigen, dass Wasserdampf nicht nur in kleinen Mengen[1]), sondern auch bis zu einer Konzentration über 2 Atmosphären keine Änderung in der Geschwindigkeit dieser Reaktion verursacht.

Tabelle XIII.

$a = 0{,}450$. $b = 0{,}450$.

t	H_2O	x
25	0	0,0982
„	0	0,0989
„	2,53	0,0987
„	2,46	0,0962.

4. Einfluss von Luft.

Ferner wurde in einige, bei Unterdruck gefüllten Kugeln Luft zugelassen, welche aber auch den Reaktionsverlauf nicht beeinflusste.

5. Allgemeines über den Einfluss von fremden Gasen.

Die bisher erhaltenen Ergebnisse betreffs fremder Gase lassen sich in der folgenden Weise zusammenstellen:

Tabelle XIV.

Fremde Substanz	Mol. Gew.	Grad d. Verzögerung.
Jod	254	Sehr stark.
Tetrachlorkohlenstoff	154	Nicht merklich.
Bromwasserstoff	81	Ausgesprochen.
Wasserdampf	18	Nicht merklich.
Luft	—	Nicht merklich.

Hieraus lässt sich erkennen, dass es nicht die allgemeine Eigenschaft von schweren fremden Gasen ist, die Bildung von Bromwasserstoff zu verzögern. Die Schwierigkeit, passende Substanzen zu finden, hat leider das weitere Studium dieser Frage bei der untersuchten Reaktion unmöglich gemacht.

[1]) Vgl. S. 31.

Ich möchte aber an dieser Stelle eine Arbeit von Bodländer[1]) nicht unerwähnt lassen. Er hat in einer Untersuchung über die Bildung von Schwefelsäureanhydrid aus schwefliger Säure und Sauerstoff unter Mitwirkung von Platin als Katalysator festgestellt, dass die Gegenwart von Schwefelsäureanhydrid die weitere Bildung von demselben verzögert, dass Stickstoff aber nicht imstande ist eine derartige Wirkung auszuüben. Daraus schloss er, dass ein fremdes Gas von erheblicher Dichte einen Widerstand gegen die nötige Diffusion der Gase zu und von dem Katalysator leistet und deshalb die Reaktion hemmt. Dieselbe Überlegung wollte er nun weiter auf homogene Gassysteme ausdehnen und sagt: „Auch wenn kein besonderer Katalysator vorhanden ist und auch die Gefässwand nicht katalytisch wirkt, was bei Gasreaktionen selten der Fall sein wird, müsste in Gasen der Reaktionsverlauf ein anderer sein als in Lösungen. Die Häufigkeit der Zusammenstösse wird hier nicht nur durch ihre mittlere Entfernung bedingt, sondern auch durch die Menge und Art der an der Reaktion nicht beteiligten Stoffe und der Reaktionsprodukte, da diese die Diffussion nicht nur vom und zum Katalysator, sondern auch im freien Gasraum hemmen.“ [2]) Diese Anschauung dürfte indes den Tatsachen nicht entsprechen, denn von Diffussion über Strecken von mehr als molekularen Dimensionen kann bei den von Anfang bis zu Ende der Reaktion homogenen Systemen nicht die Rede sein. Es bliebe also nur die Möglichkeit, dass die Zahl der Zusammenstösse der Molekeln, etwa des Wasserstoffes und des Broms, — um mich der Sprache der kinetischen Gastheorie zu bedienen, — eine andere wäre, wenn neben Brom und Wasserstoff ein fremdes Gas vorhanden ist, als wenn dieses fehlt. Dass dies nicht der Fall ist, folgt aus der Voraussetzung der kinetischen Gastheorie, dass die Gasmolekeln dem Gesamtraum gegenüber ausdehnungslose Punkte sind. Natürlich ist dabei voraus-

[1]) Bodländer, Z. f. Elektroch., IX, 559.

[2]) Ebenda, Seite 566.

gesetzt, dass die Konzentration dieses Gases nicht so gross ist, dass seine Teilchen erhebliche Anziehung auf die der reagierenden Gase ausüben oder der von ihnen eingenommene Raum einen erheblichen Bruchteil des Gesamtvolumens darstellt. In diesem Falle kommen wir aber in Konzentrationsgebiete, wo die einfachen Gasgesetze durch das von van der Waals zu ersetzen sind: also nur bei gleichzeitiger Abweichung vom Verhalten der idealen Gase ist die von Bodländer vermutete Störung tatsächlich zu erwarten, solange man aber bei mässigen Konzentrationen arbeitet, nicht.

Es liegt nahe, die Wirkung unserer fremden Gase in Parallele zu setzen mit den bekannten Einflüssen, welche die sogenannten indifferenten Lösungsmittel auf die in ihrem Schosse sich abspielenden Reaktionen häufig ausüben. Hier wie dort steht die Wirkung in keinem direkten Zusammenhang mit den übrigen Eigenschaften, etwa der Dichte oder dergleichen, sondern ist eine ausgesprochen spezifische. Es geht dies in unserem Falle aufs deutlichste aus Tabelle XIV (S. 54) hervor, wo Tetrachlorkohlenstoff seiner Dichte nach ziemlich genau in der Mitte zwischen Bromwasserstoff und Jod steht und durch das Fehlen hemmender Wirkung vollkommen aus der Reihe ausfällt. Es bleibt nur übrig, die Tatsachen dieser spezifischen Wirkung fremder Gase, zu denen auch Bromwasserstoff gehört, zu konstatieren und als eine „katalytische“ zu bezeichnen.

Es liegt natürlich nahe, daran zu denken, dass zwischen dem abnormen Verhalten des Broms $\left(B_2^{1/2}\right)$ und der Hemmung durch Bromwasserstoff und Jod irgend ein Zusammenhang besteht. Es ist nicht allzuschwer, einen solchen Zusammenhang zu finden in der Annahme, dass Bromwasserstoff und Jod die Dissociation des Broms nach $Br_2 = 2\,Br$ zurückdrängen, Wasserdampf und CCl_4 nicht. Es würde dann in der Gleichung $Br = K\sqrt{Br_2}$ den Wert von K und damit die Reaktionsgeschwindigkeit durch die ersten zwei Gase heruntergesetzt werden, und damit wäre

die hemmende Wirkung von Jod und *HBr* erklärt. Es ist aber klar, dass diese Art der Erklärung ganz wertlos ist, sie stellt nur einen neuen Namen für die beobachteten Tatsachen dar, ohne zu irgendwelchen verwertbaren Schlüssen zu führen.

Es ist dann überhaupt nicht möglich, etwas allgemeines auszusprechen, über diese Eigenschaft von Bromwasserstoff seine weitere Bildung zu verzögern, ehe man eine grössere Zahl von ähnlichen gründlich untersuchten Fällen besitzt. Es wäre höchst interessant, zu wissen, ob verschiedene Gasreaktionen in homogenem System von verschiedenen fremden Gasen beeinflussbar sind, was die Natur der beiden ist, und ferner, ob der Einfluss immer eine Verzögerung oder aber auch zuweilen eine Beschleunigung ist, welche letztere direkt gegen die Theorie von einem mechanischen Widerstand des Mediums sprechen würde.[1]) Dass die Jodwasserstoff-Reaktion ähnliche Verhältnisse wie diejenigen von Brom nicht zeigt, ist von grossem Interesse; und es erhebt sich natürlich die Frage, wie sich die Chlorwasserstoff-Reaktion unter ähnlichen Umständen (d. h. unter Wärmewirkung in Abwesenheit von Licht) verhält. Die Daten sind noch nicht vorhanden, es wäre vielleicht aber nicht ohne Wert zu erwähnen, dass ein von mir unternommener Versuch die Chlorreaktion in derselben Weise zu untersuchen, wie bei Brom nicht gelungen ist. Der Gang der Reaktion war aus unbestimmten Gründen unregelmässig und unreproduzierbar. Zwar war das benutzte Chlor (aus *HCl* und MnO_2) nicht das reinste Gas, das man überhaupt darstellen kann, aber immerhin hatten die Verunreinigungen einen Betrag, der bei den Brom- oder Jodreaktionen hätte nichts ausmachen können. Die Temperatur, wobei sich Chlor und Wasserstoff mit messbarer Geschwindigkeit vereinigten, war in der Nähe von 175°.

[1]) Selbstverständlich sind die Fälle, wo ganz kleine Mengen fremder Gase (wie Wasserdampf, Sauerstoff in gewissen Reaktionen usw.) hierunter nicht gemeint, weil ihre Ergebnisse für eine solche Betrachtung nicht geeignet sind.

Versuche über das Gleichgewicht. Reaktion unter Feuererscheinung.

In den bisherigen Besprechungen über die Bildung von Bromwasserstoff hat man stillschweigend angenommen, dass die Reaktion bei den Versuchstemperaturen vollständig in einer Richtung geht, so dass nicht umgekehrt eine Zersetzung stattfindet, die in Betracht zu nehmen wäre. Dass dies der Fall ist, lässt sich aus den elektromotorischen Messungen von Bodenstein und Geiger[1]) voraussagen. Eine vollkommene Bestätigung für diese Ansicht kann man auch experimentell erwerben.

Der eine Bestandteil von Bromwasserstoff, nämlich Brom, lässt sich in viel kleineren Quantitäten nachweisen als der andere, Wasserstoff. Wenn man nun die Füllung so regelt, dass Wasserstoff in kleinem Überschuss vorhanden ist, kommt es nur darauf an, nachzuweisen, ob messbare Quantitäten Brom noch vorhanden sind, nachdem Gleichgewicht erreicht ist. Bei 444°, der Temperatur von siedendem Schwefel, findet die Reaktion in 40 bis 50 Sekunden (also fast genau der Anheizungszeit) nach Einführung der kalten Röhren in das Siederohr unter Feuererscheinung statt.[2]) Zieht man eine Kugel aus dem Siederohr sofort nach Beobachtung dieser Feuererscheinung und kühlt sie durch Schwingen so rasch wie möglich ab, so kann man, trotzdem absolut keine Bromfarbe mehr zu bemerken ist, nach Absorption in Jodkaliumlösung noch 0,20—0,25% des ursprünglichen Broms als noch unverbraucht nachweisen. Wenn man aber die Kugel noch einige Minuten nach der Feuererscheinung bei derselben Temperatur weiter erhitzt, wird das Brom vollkommen verbraucht, so dass keine Spur von Brom mehr nachzuweisen ist, trotz der Empfindlichkeit von Stärkelösung

[1]) Bodenstein und Geiger, Ztschr. f. phys. Chem. **49**, 70.

[2]) Feuererscheinung bleibt aber aus, wenn die Konzentration eines der beiden viel geringer als 0,5 At. wird.

gegen kleine Jodmengen. Das bedeutet natürlich, dass bei 444° keine messbare Zersetzung des Bromwasserstoffes vorhanden ist.

Um die Tatsache zu erklären, warum Brom direkt nach der Feuererscheinung noch unverbunden bleibt, muss man folgende Annahmen machen. Entweder war die Reaktion in der Zeit nicht vollkommen, oder sie war durch die im Augenblick der schnellen Verbindung erreichte hohe Temperatur in ein Zersetzungsgebiet gelangt. Die erste Annahme, dass sich die Reaktion unter Flammenerscheinung nicht vollständig abläuft, konnte ich mir nicht recht vorstellen; es schien aber möglich, dass das zurückgebliebene Brom aus den Kapillaren herstammte, falls die Flamme wegen der schnellen Wärmeableitung da hinein nicht hätte eindringen können. Diese Ansicht wurde aber durch einen Versuch mit einer Kugel ohne Kapillaren nicht bestätigt; es ergab sich dasselbe Resultat, dass Brom direkt nach Entstehung der Flamme nicht ganz verbunden war. Deshalb bin ich zu der Überzeugung gekommen, dass diese Erscheinung bedeutet, dass, obwohl Bromwasserstoff bei 444° keine Zersetzung erfährt, die durch die plötzliche Verbindung erreichte Temperatur genügend ist, um eine Zersetzung hervorzurufen, und dass durch sofortige Abkühlung das dieser höheren Temperatur entsprechende Gleichgewicht teilweise beibehalten wird. Diese Temperatur habe ich unter Vernachlässigung von Wärmeleitung aus der Wärmekapazität der Gase als ca. 2490° berechnet, und hier beträgt die Zersetzung nach den elektromotorischen Messungen von Bodenstein und Geiger 60%.

Einfluss der Temperatur auf die Reaktion.

Man hat schon gesehen, dass die Gleichung (3) für alle Konzentrationen der zwei Gase auch bei den verschiedenen benutzten Temperaturen anwendbar ist.[1])

[1]) Vergl. Tabelle IX (S. 42 ff.).

Mittels der so erhaltenen Werte für k kann man den Temperaturkoeffizient in der Reaktionsgeschwindigkeit für 10° berechnen. Die Daten und Resultate finden sich in der nachstehenden Tabelle XI (a).[1])

Tabelle XI (a).

T	k_3	$T_1 - T_2$	$\frac{k_3(T_1)}{k_3(T_2)}$	*Temperatur-Koeffizient.*
301°,3	0,0856	23°,8	5,38	2,03
277°,5	0,0159	26°,1	6,11	2,00
251°,4	0,00260	25°,7	8,00	2,25.
225°,7	0,000324			

Man hat ferner eine zweite Methode, um den Temperaturkoeffizient zu berechnen, die prinzipiell nicht anders ist als die erstere, aber den Vorteil bietet, dass sie auf die nach Gleichung (3) abgeleiteten k_3-Werte nicht zurückgeht, und deshalb direkter ist. Diese zweite Methode beruht auf dem Prinzip, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen den für gleichprozentigen Umsätze nötigen Zeiten umgekehrt proportional sind; vorausgesetzt natürlich, dass man in allen Fällen dieselben Anfangskonzentrationen hat. Diese Bedingung wird nun von Versuchen 1, 15, 19 und 23 Tabelle IX (S. 42 ff.) erfüllt. Ich habe aus den Resultaten dieser Versuchsreihen die zum Umsatz von 20, 30, 40 und 50 Prozent gehörigen t-Werte graphisch interpoliert und so eine Anzahl Verhältnisse t_2/t_1 erhalten, welche dieselbe Bedeutung haben wie das Verhältnis $\frac{k_3(T_1)}{k_3(T_2)}$ in Tabelle XI (a). Aus diesen Mittelwerten erhält man die Daten für Kolumne t_2/t_1 in der umstehenden Tabelle XI (b).

[1]) Für den Wert für k_3 wurde
bei 301°,3 das Mittel aus 8 Reihen (65 Versuche) genommen.
„ 277°,5 „ „ „ 4 „ (31 „) „
„ 251°,4 „ „ „ 4 „ (32 „) „
„ 225°,7 „ „ „ 1 Reihe (8 „) „

Tabelle XI (b).

T	$T_1 - T_2$	$\frac{t_2}{t_1}$	*Temperatur-Koeffizient*
301°,3			
	23°,8	5,25	2,01
277°,5			
	26°,1	6,03	2,00
251°,4			
	25°,7	7,85	2,23.
225°,7			

Die völlige Übereinstimmung dieser Zahlen mit den obigen zeigt, dass kein Fehler begangen wurde in der Berechnung des Temperaturkoeffizienten aus den k_2-Werten.

Diese Werte für den Temperaturkoeffizienten sind ganz normal, d. h. in der Nähe von 2,0 und zeigen ferner die häufig angetroffene Neigung zur Abnahme des Wertes mit steigender Temperatur.

Das Temperaturgebiet umfasst eine Strecke von 75°, also ein recht beschränktes Intervall, das aber praktisch kaum mehr ausgedehnt werden kann. Bei 225° braucht die Reaktion zwei Wochen, um einen Umsatz von 75% zu erreichen, und die nötige Zeit um die Reaktion bei noch tieferen Temperaturen zu verfolgen wird dann bald zu lang. Andrerseits hat man bei 300° eine sehr rasch verlaufende Reaktion, und es wäre ausgeschlossen, mehr als noch 50° mit der Temperatur hinaufzugehen. Mit Mühe könnte man vielleicht dann die Strecke des Temperaturgebiets verdoppeln, aber von den Beobachtungen aus dem gemessenen Gebiet erscheint die Aussicht gering, dass andere Schlüsse als die erhaltenen dadurch zu erzielen wären.

Schluss.

Wie es schon in der Einleitung zu dieser Arbeit betont wurde, bildet eine ihrer Hauptaufgaben die Lösung der Frage, ob der aus den folgenden Gleichungen erkennbarer Parallelismus zwischen den zwei in Betracht kommenden Reaktionen durch kinetische Untersuchung bestätigt wird.

$$H_2 + I_2 = 2\,HI$$
$$H_2 + Br_2 = 2\,HBr.$$

A priori ist es zu erwarten, dass man in beiden Fällen eine Reaktion der zweiten Ordnung vor sich hat. Nach Messungen von Bodenstein[1]) ist dieses für die erstere tätsächlich der Fall, und die entsprechende kinetische Formel lautet:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_{H_2} \cdot C_{I_2}.$$

Für die Bildung von Bromwasserstoff passt diese Formel aber nicht, erstens wegen der Abnormität der Bromwirkung $\left(C_{Br_2}^{1/2}\right)$ und ferner wegen der durch Bromwasserstoff hervorgebrachten Verzögerung. Die kinetische Formel, welche dann diesen verwickelten Verlauf der Reaktion darstellt, lautet:

$$\frac{dx}{dt} = k_3 \frac{C_{H_2} \cdot \left(C_{Br_2}\right)^{1/2}}{m + \frac{C_{2HBr}}{C_{Br_2}}} \qquad (3) \text{ (vergl. auch S. 39).}$$

Es ist nun klar, dass die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeiten k_1 und k_3 in keinerlei Zusammenhang miteinander stehen können. Die erstere ist als eine absolute Geschwindigkeitskonstante anzusehen, dagegen die zweite als das Produkt der Geschwindigkeitskonstanten etwa der Reaktion

$$H_2 + Br = H_2Br$$

und der Gleichgewichtskonstanten K der Bromdissociation

$$Br_2 = 2\,Br \qquad K = \frac{Br^2}{Br_2}.$$

Dazu tritt dann auch der rein empirische Faktor m der Gleichung, und der Schluss muss dann sein, dass kein Parallelismus im Verlauf der zwei Reaktionen existiert, und dass die k_1- und k_3-Werte nicht vergleichbar sind Deshalb fällt die Bromreaktion aus dem schon besprochenen Schema für die Schaffung eines Zusammenhanges zwischen

[1]) Bodenstein, Ztschr. f. phys. Chem. **29**, 324.

„freier Energie“ und Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Reaktionen vollständig aus.

Die oben abgeleitete Gleichung (3) ist auf rein empirischem Wege dargestellt worden, und deshalb sind die darin ausgesprochenen Beziehungen auf experimentelle Gründe zurückzuführen. Ferner hat die Gleichung aber teilweise theoretische Bedeutung, indem sich die darin enthaltenen Tatsachen aus theoretischen Überlegungen in befriedigender Weise erklären lassen. Da es aber wünschenswert ist, den Unterschied zwischen den experimentellen Ergebnissen und den daran geknüpften Theorien klar vor Augen zu halten, so möchte ich beide noch einmal kurz rekapitulieren. Einerseits sind die experimentellen Ergebnisse die folgenden: erstens ist die Wirkung von Wasserstoff und Brom in der Reaktion nicht die gleiche, wie man aus folgendem Beispiel ersehen kann. Eine Mischung von Brom und der doppelten Menge Wasserstoff reagiert schneller als die entsprechende Mischung im umgekehrten Verhältnis, und zwar ist die Wirkung von Wasserstoff seiner Konzentration, die des Broms der Quadratwurzel aus seiner Konzentration, proportional. Das zweite Ergebnis der Resultate ist, dass die Gegenwart von Bromwasserstoff den weiteren Verlauf der Reaktion hemmt. Hierbei ergab sich, dass diese Wirkung den folgenden Ausdruck

$$m + \frac{C_{2\,HBr}}{C_{Br_2}}$$

proportional ist, dessen völlige Erklärung man auf S. 38 bis 40; 48 bis 49 findet. Eine ähnliche aber noch ausgesprochenere hemmende Wirkung zeigen Joddämpfe, während Wasserdampf und Tetrachlorkohlenstoff keine Hemmung ausüben. Ausserdem hat man den Wert 2,25—2,00 für den Temperaturkoeffizient der Reaktion im Gebiete von 225°—300° festgestellt.

Was andererseits die theoretischen Beziehungen anlangt, die aus Gleichung (3) (S. 39) abzuleiten sind, so hat man für das Vorkommen der Bromkonzentration in der

kinetischen Gleichung mit der halben Potenz angenommen, dass die Bromatome das Massgebende für die Bromwirkung sind.

Eine solche theoretische Annahme lässt sich in keiner Weise experimentell prüfen; der Grad ihrer Wahrscheinlichkeit nimmt aber bedeutend zu durch Vermehrung der Zahl von ähnlicheu Fällen, die mit der Zeit bekannt werden. Solche Unterstützung bekommt die hier gemachte Annahme durch die schon bekannten Fälle: „Die Oxydation von Phosphor, Schwefel und Aldehyd",[1]) und „Die Bildung von Schwefelwasserstoff aus den Elementen".[2]) Wie schon betont wurde, haben die sämtlichen Fälle eine gewisse Ähnlichkeit, indem es stets das negative Element ist, welches mit dem Bruchteil der Potenz seiner Konzentration in die kinetische Gleichung vortritt.

Für die verzögernde Wirkung des Bromwasserstoffes lässt sich vorläufig keine ausreichende theoretische Deutung geben, und man muss sich damit begnügen, sie als eine spezifisch katalytische anzusehen. Die Reaktion lässt sich danach als eine negativ autokatalytische bezeichnen.

Zusammenfassung.

Die Resultate der vorstehenden Versuche lassen sich in der folgenden Weise zusammenfassen:

1. Die Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen findet bei Temperaturen zwischen 225°—300° mit einer zur Messung geeigneten Geschwindigkeit statt.

2. Die Reaktion ist von solchen Störungen, welche oft durch Wasserdampf oder Glasoberfläche entstehen, frei und zeigt in hohem Grade Regelmässigkeit und Reproduzierbarkeit.

3. Der Verlauf der Reaktion entspricht seiner Bruttoformel nicht.

4. Der Wasserstoff hat eine seiner Konzentration proportionale Wirkung.

[1]) Ewan, Ztschr. f. phys. Chem. **16**, 315.

[2]) Bodenstein Ztschr. f. phys. Chem. **29**, 315.

5. Das Brom hat eine Wirkung, die der Quadratwurzel aus seiner Konzentration proportional ist.

6. Die Gegenwart von Bromwasserstoff verzögert den weiteren Verlauf der Reaktion.

7. Die diesen Tatsachen entsprechende Formel lautet:

$$\frac{d\,C_{2HBr}}{d\,t} = k_3 \frac{C_{H_2} \cdot \left(C_{Br_2}\right)^{1/2}}{m + \frac{C_{2HBr}}{C_{Br_2}}}. \qquad \text{(S. 39.)}$$

8. Wo Brom nicht im Überschuss ist, bedingt die Verzögerung, dass bei 80—85prozentigem Umsatz die Reaktion nur halb so rasch verläuft, als wenn kein Bromwasserstoff vorhanden wäre. Wenn Brom aber im Überschuss ist, kann die relative Verzögerung nicht so viel betragen, wie aus der obigen Gleichung zu ersehen ist.

9. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion beträgt, zwischen 225°—300°, 2,25—2,00.

10. Weil die Reaktion nicht eine der zweiten Ordnung ist, kann man einen direkten Vergleich ihrer Geschwindigkeit mit der der Jodwasserstoffbildung durch die Geschwindigkeitskonstanten nicht vornehmen.

11. Wasserstoff bis zu Konzentrationen von zwei Atmosphären ändert die Reaktionsgeschwindigkeit nicht.

12. Tetrachlorkohlenstoff bis zu einer Atmosphäre ändert die Geschwindigkeit auch nicht.

13. Joddämpfe in Konzentrationen von 0,5—2,0 Atmosphären rufen eine noch stärkere Verzögerung als Bromwasserstoff hervor.

14. Bei 444° findet keine messbare Zersetzung des Bromwasserstoffes statt, doch vollzieht sich beim ersten Anwärmen auf diese Temperatur die Reaktion unter Feuererscheinung, so dass etwa 0,20—0,25% der Gase unverbunden bleiben.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Sommer 1904 bis Sommer 1905 im physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich mir gestatten, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Ostwald für die mannigfaltigen Anregungen während meiner Studienzeit zu danken.

Ganz besonders möchte ich Herrn Professor Bodenstein, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, für die mir stets bereitwillig geleistete Hilfe meinen wärmsten Dank aussprechen; und auch Herrn Prof. Luther, Herrn Bray und besonders Herrn Dr. Kühl fühle ich mich für ihre mannigfaltigen nützlichen Ratschläge zu Danke verpflichtet.

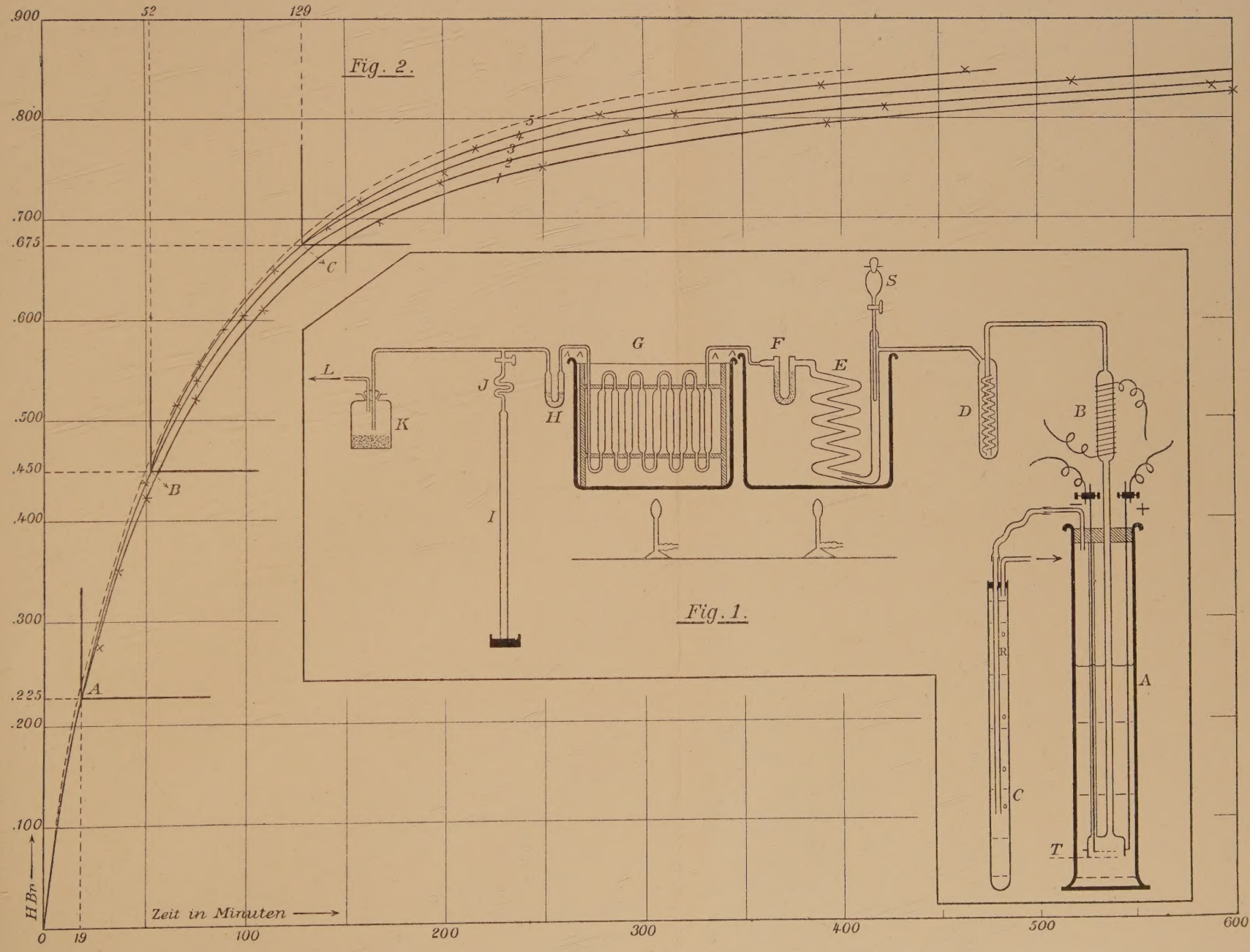


Fig. 2.
.900
.800
.700
.675
.600
.500
.450
.400
.300
.225
.200
.100
52
129
1
2
3
5
A
B
C
HBr
Zeit in Minuten
0
19
100
200
300
400
500
600
Fig. 1.
L
K
J
I
H
G
F
E
S
D
B
A
C
R
T
+

Vita.

Ich, Samuel Colville Lind, evang.-luth. Konfession, wurde am 15. Juni 1879 als Sohn des Rechtsanwalts Thomas Christian Lind zu Mc. Minnville Tennessee geboren und genoss auf der dortigen Bürgerschule meine erste Ausbildung. Später besuchte ich die Washington and Lee Universität zu Lexington, Virginia, und im Jahre 1899 wurde mir der Titel als A. B. verliehen. Darauf besuchte ich das Massachusetts Institute of Technology zu Boston, erhielt daselbst 1902 den Titel eines B. S. und war während den folgenden zwei Semestern Assistent in der analytisch chemischen Abteilung des Instituts. Im Jahre 1903 wurde mir eine „Dalton Fellowship" zuerkannt, und ich bezog im selben Winter die Universität Leipzig. Hier hörte ich die Vorlesungen und besuchte die Praktika der Herren Professoren Bodenstein, Credner, Luther, Ostwald, Wiener.